

**Zur direkten Beurteilung der Alkaliempfindlichkeit
präkambriischer Grauwacken aus der Lausitz anhand deren
Kieselsäure- und Aluminiumlöseverhalten**

Von der Fakultät Architektur, Bauingenieurwesen und Stadtplanung der Brandenburgischen
Technischen Universität Cottbus zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktor-
Ingenieurs genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Diplom-Ingenieur

Steffen Hill

aus Finsterwalde (Niederlausitz)

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Ing. R. Frey
Prof. Dr. rer. nat. habil. P. Schreiter
Prof. Dr. Dr.-Ing. habil. C. Michalski

Tag der Disputation: 24.03.2004

Kurzfassung

Die Beurteilung der Alkaliempfindlichkeit präkambrischer Grauwacken aus der Lausitz ist derzeit nur anhand indirekter Kriterien (Dehnungen und Rissbildungen) über eine aufwendige und langwierige Betonprüfung nach Teil 3 der Alkali-Richtlinie des DAfStb möglich. Aufgrund fehlender Kenntnisse zum Reaktionsmechanismus der Grauwacken im alkalischen Milieu von Betonen ist es trotz intensiver Forschung bisher nicht gelungen, eine sichere Beurteilung auch kurzfristig durch direkte Prüfungen am Gesteinskorn selbst vorzunehmen.

Im Ergebnis dieser Arbeit wird nunmehr nachgewiesen, dass das aus den Grauwacken im Alkalischen lösliche Aluminium die Schädigungsreaktion des Gesteins im Beton entscheidend steuert, indem es ebenfalls lösliche Kieselsäure über eine alumosilicatische Komplexbildung in nicht quellfähige Reaktionsprodukte einbindet. Somit kann sich ausschließlich die nicht an Aluminium gebundene Kieselsäure („Kieselsäureüberschuss“) in der Lösung über eine Alkalisilicat-Gel-Bildung an der Betonschädigung beteiligen und infolge dessen als direktes chemisches Kriterium einer Alkaliempfindlichkeit herangezogen werden. Diese Theorie wird durch die direkte Gegenüberstellung von Kieselsäureüberschuss und Betondehnung für mehrere Grauwacken verschiedener Steinbrüche der Lausitz bestätigt. Es wird gezeigt, dass eine Einstufung präkambrischer Grauwacken in Alkaliempfindlichkeitsklassen nun erstmals durch eine Prüfung unmittelbar am Korn und zugleich innerhalb von nur 14 Tagen auf der sicheren Seite liegend erfolgen kann.

Abstract

Currently the alkali sensitivity of precambrian greywackes of Lusatia can only be identified by means of indirect criteria of concrete samples (expansions and crack widths) using part 3 of the alkali guideline of the DAfStb being pretty laborious and extensive. In spite of intensive investigations due to missing knowledge about the mechanism of the reaction of greywackes in alkaline solution of concretes it is not possible to carry out a quick and direct examination at the aggregate itself.

As a result of this work it is now verified that the aluminum of the greywackes soluble in the alkaline pore fluid significantly controls the damage reaction of the aggregate in the concrete by binding as well soluble silica into aluminosilicate complexes which are no swelling reaction products. Thus exclusively the silica not bonded to aluminum ("silica surplus") in the solution is involved in damaging concrete by forming alkali silicate gel and due to that it can be used as a direct chemical criterion of an alkali sensitivity. This theory is confirmed by comparing silica surplus and concrete expansion for several greywackes of different quarries of Lusatia.

It is shown that precambrian greywackes can now be classified into categories of alkali sensitivity for the first time by an examination directly at the aggregate and furthermore within only 14 days on the safe side.

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl Baustoffe und Bauchemie der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus. Sie dokumentiert Forschungsergebnisse, die im Rahmen der Bearbeitung des von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) geförderten Drittmittelprojektes HU 697/1 „Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus von Grauwackezuschlag im alkalischen Milieu von Betonen“ in betontechnologischer Hinsicht erzielt wurden.

Das Projekt in seiner Gesamtheit wurde in enger Kooperation zwischen o. g. Lehrstuhl und dem Institut für Mineralogie, Kristallographie und Materialwissenschaft der Universität Leipzig bearbeitet. Die vorliegende Abhandlung sowie die von Herrn Dr. rer. nat. H. Weidmüller parallel an der Universität Leipzig angefertigte Dissertation, bei der die mineralogischen Grundlagen der Grauwackeproblematik im Mittelpunkt stehen, ergänzen sich somit in wichtigen Kernpunkten und sind generell als Einheit zu betrachten. In diesem Zusammenhang möchte ich mich herzlich bei Herrn Dr. Weidmüller für die Bereitstellung der Ergebnisse sowie der Auswertung der ^{27}Al -NMR-spektroskopischen Untersuchungen bedanken.

Des Weiteren gilt an dieser Stelle mein besonderer Dank Herrn Dr. rer. nat. K.-J. Hüniger, der mir als Leiter des o. g. Forschungsprojektes stets mit hoher wissenschaftlicher Kompetenz und wertvollen Ratschlägen zur Seite stand und somit entscheidend zum Gelingen dieser Arbeit beitrug. Bei ihm, aber auch bei Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. P. Schreiter sowie Herrn Dr. Weidmüller bedanke ich mich für die anregenden Diskussionen innerhalb der regelmäßig durchgeführten Forschungsbesprechungen. Herrn Dr. Hüniger bin ich ebenfalls für die Bereitstellung der rasterelektronenmikroskopischen Gefügaufnahmen sowie der zugehörigen EDX-Daten sehr verbunden.

Bei Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Ing. R. Frey bedanke ich mich für die Übernahme der Erstgutachterfunktion. Für die Erstellung der weiteren Gutachten möchte ich mich herzlichst bei Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. P. Schreiter sowie Herrn Prof. Dr. Dr.-Ing. habil. C. Michalski bedanken.

Herrn Prof. Dr.-Ing. R. Avak danke ich für die freundliche Übernahme des Vorsitzes des Promotionsausschusses.

Zu Dank verpflichtet bin ich ebenfalls Frau M. Klos (chemisch-technische Assistentin am Lehrstuhl Baustoffe und Bauchemie) sowie den Mitarbeiterinnen der Fachgruppe Baustoffe, chemisch-physikalische Analytik der Forschungs- und Materialprüfanstalt (FMPA) Cottbus unter der Leitung von Frau Dipl.-Ing. H. Wollgam für die Durchführung der chemischen Lösungsanalysen. Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. D. Linke sei für die freundliche Genehmigung der Nutzung von Laborausrüstungen des Lehrstuhls Anorganische Chemie gedankt.

Bei der Probenvorbereitung und Versuchsdurchführung der Lösungs- und Betonversuche erhielt ich Hilfe von mehreren studentischen Hilfskräften sowie Diplomandinnen und Diplomanden, denen ich ebenfalls meinen Dank aussprechen möchte.

Dank gebührt zudem den weiteren Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Lehrstuhls Baustoffe und Bauchemie, insbesondere Frau Dipl.-Chem. K. Kittler und Herrn Dr.-Ing. M. Petke, die mich in technischen und organisatorischen Fragen jederzeit freundlich unterstützten.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG), die Basalt-Actien-Gesellschaft (Lausitzer Naturstein- und Baustoffwerke) Großkoschen sowie die Lausitzer Grauwacke GmbH Lieske möchte ich dankend erwähnen, da ohne deren finanzielle Förderungen die Entstehung dieser Arbeit undenkbar gewesen wäre.

Letztlich bedanke ich mich vor allem bei meiner Frau Janet Hill, meinen Eltern sowie meiner ganzen Familie für das entgegengebrachte Verständnis sowie die moralische Unterstützung während der gesamten Bearbeitungszeit.

Cottbus, im April 2004

Steffen Hill

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	VII
Tabellenverzeichnis	XII
Abkürzungen und Begriffe	XIV
1 Einleitung und Zielstellung	1
2 Stand der Erkenntnisse	5
2.1 Die Alkali-Kieselsäure-Reaktion (AKR)	5
2.1.1 Allgemeines	5
2.1.2 Reaktions- und Schädigungsmechanismus	5
2.1.3 Einflussgrößen	9
2.2 Alkalireaktion präkambrischer Grauwacken	14
2.2.1 Allgemeines	14
2.2.2 Besonderheiten der Grauwackereaktion	14
2.2.2.1 Merkmale grauackegegeschädigter Betone	14
2.2.2.2 Theorien zum Reaktions- und Schädigungsmechanismus	19
2.2.2.3 Einflussgrößen	23
2.2.3 Gegenüberstellung Grauwackereaktion – klassische AKR	27
2.3 Einstufungskriterien deutscher Prüfverfahren	29
2.3.1 Beurteilung der Alkaliempfindlichkeit von Gesteinskörnungen mit Opalsandstein und Flint (Deutscher Ausschuss für Stahlbeton – DAfStb, Alkali-Richtlinie, Teil 2)	29
2.3.2 Beurteilung der Alkaliempfindlichkeit von präkambrischer Grauwacke (Deutscher Ausschuss für Stahlbeton – DAfStb, Alkali-Richtlinie, Teil 3)	30
2.4 Anwendung alternativer Schnellprüfverfahren	32
2.4.1 Indirekte Prüfmethode	32
2.4.2 Direkte Prüfmethode	36
2.4.2.1 Mineralogische Verfahren	36
2.4.2.2 Chemische und physikalische Verfahren	38
2.5 Kritische Wertung und Schlussfolgerungen für die Arbeitsstrategie	40

3	Untersuchungen an grauackehaltigen Betonen	42
3.1	Prüfung nach Teil 3 der Alkali-Richtlinie des DAfStb	42
3.1.1	Probeentnahme, Prüfverfahren	42
3.1.2	Dehnungsverläufe und Rissbreiten.....	44
3.2	Begutachtung der Betonstruktur nach Nebelkammerlagerung.....	48
3.2.1	Visuelle Begutachtung der Betonstruktur	48
3.2.2	Charakterisierung der Reaktionsprodukte	54
3.2.2.1	Untersuchungsmethode	54
3.2.2.2	Substanzen in Zementsteinporen.....	55
3.2.2.3	Substanzen auf Spaltflächen der Gesteinskörner	56
3.2.3	Charakterisierung von Grenzbereichen Gesteinskorn/Zementstein	59
3.2.4	Zusammenfassung der Erkenntnisse aus der Betonbegutachtung und daraus ableitbare Möglichkeiten für Untersuchungen direkt am Gestein.....	61
4	Löslichkeitsuntersuchungen am Grauackekorn.....	65
4.1	Chemische Lösungsanalysen nach Lagerung in KOH bei 40 °C	65
4.1.1	Untersuchungsmethode	65
4.1.1.1	Photometrische Bestimmung von SiO ₂	66
4.1.1.2	Komplexometrische Bestimmung von Al ₂ O ₃	66
4.1.2	Alkalilösliche Kieselsäure	67
4.1.3	Löslichkeit von Kieselsäure und Aluminium	73
4.2	²⁷ Al-NMR-Lösungsuntersuchungen	76
4.2.1	Untersuchungsmethode und prinzipielle Aussagen.....	76
4.2.2	Nachzuweisende Bindungsformen des Aluminiums als Alumosilicat.....	77
4.2.3	Bedeutung der Ergebnisse hinsichtlich des Grauackeschädigungsmechanismus	79
5	Zusammenhang zwischen den gelösten Bestandteilen der Grauacke und deren Betonschädigungspotenzial	81
5.1	Quantifizierung der SiO ₂ -Überschussanteile in Lösung.....	81
5.1.1	Ermittlung des anrechenbaren SiO ₂ /Al ₂ O ₃ -Verhältnisses	82
5.1.2	Alumosilicatisch gebundene Kieselsäure (SiO ₂ _{geb}).....	87
5.1.3	Überschüssige Kieselsäure (SiO ₂ _{üb})	89
5.2	Zur Korrelation Kieselsäureüberschuss – Betondehnung bei 40 °C	91

6	Gültigkeit der Zusammenhänge unter reaktionsbeschleunigenden Bedingungen.....	96
6.1	Chemische Lösungsanalysen nach Lagerung in KOH bei 80 °C	96
6.1.1	Untersuchungsmethode	96
6.1.2	Alkalilösliche Kieselsäure	96
6.1.3	Löslichkeit von Kieselsäure und Aluminium	97
6.1.4	Alumosilicatisch gebundene und überschüssige Kieselsäure.....	99
6.2	Dehnungsmessungen von Mörtelprismen nach NBRI/RILEM.....	101
6.3	Zur Korrelation Kieselsäureüberschuss – Dehnung von Mörtelprismen bei 80 °C	103
6.4	Vorläufige Formulierung eines direkten Alkaliempfindlichkeitskriteriums für präkambrische Grauwacken anhand des Löslichkeitsverfahrens.....	106
7	Überprüfung des Kriteriums „Kieselsäureüberschuss“ durch Übertragung der Herangehensweise auf weitere Grauwacken anderer Steinbrüche.....	111
7.1	Steinbruch A	112
7.1.1	Anwendung des entwickelten Löslichkeitsverfahrens	112
7.1.2	Anwendung des Mörtelprismen-tests nach NBRI/RILEM.....	113
7.1.3	Vergleichende Einschätzung der Alkaliempfindlichkeit anhand beider Schnellprüfverfahren	114
7.1.4	Maßgebende Prüfung nach Teil 3 der Alkali-Richtlinie des DAfStb.....	116
7.2	Steinbruch B	121
7.2.1	Anwendung des entwickelten Löslichkeitsverfahrens	121
7.2.2	Anwendung des Mörtelprismen-tests nach NBRI/RILEM.....	122
7.2.3	Vergleichende Einschätzung der Alkaliempfindlichkeit anhand beider Schnellprüfverfahren	123
7.2.4	Maßgebende Prüfung nach Teil 3 der Alkali-Richtlinie des DAfStb.....	125
8	Schlussfolgerungen und Ausblick	131
9	Zusammenfassung	137
	Literaturverzeichnis.....	141
	Anhang	151

Abbildungsverzeichnis

Abb. 2-1: Schadensbild der AKR an einem Betonbauwerk (aus [5])	8
Abb. 2-2: Massive Gelausscheidung an einer durch Opalsandstein geschädigten Betondecke einer Tiefgarage (Foto mit frdl. Genehmigung von Prof. Dr.-Ing. L. Franke, TU Hamburg-Harburg)	8
Abb. 2-3: Prinzip der AKR-Schädigung mit kieselsäurehaltiger Gesteinskörnung im Beton ...	9
Abb. 2-4: Theoretisch berechnete Löslichkeit von amorphem und kristallinem SiO ₂ in Abhängigkeit des pH-Wertes (aus [5])	10
Abb. 2-5: Einfluss von Opalanteil und Korngruppe der Gesteinskörnung auf das Dehnungspessimum von Betonprismen 2,5 cm x 2,5 cm x 28,5 cm, Zement 600 kg/m ³ , CEM I mit Na ₂ O-Äquivalent >1,0 M.-%, Über-Wasser-Lagerung bei 40 °C (aus [7])	11
Abb. 2-6: Grauwackegeschiedigte Stützwand einer Straßenunterführung	15
Abb. 2-7: Rissbild eines durch Grauwackereaktion geschädigten Brückenwiderlagers	15
Abb. 2-8: Entnommener Bohrkern mit gespaltenem Grauwackekorn (links); zum Vergleich Bohrkern mit gequollenem Opalsandsteinkorn nach Nebekammerlagerung (rechts [Foto mit frdl. Genehmigung von Prof. Dr.-Ing. L. Franke, TU Hamburg-Harburg])	16
Abb. 2-9: Prinzip der Schädigung einer Alkalireaktion von Grauwacke im Beton	16
Abb. 2-10: Spaltflächen von geschädigten Grauwackekörnern eines Bohrkernes mit weißer Substanz (Pfeil) bzw. dunkler Verfärbung (Kreis) im Kornrandbereich ...	17
Abb. 2-11: Lichtmikroskopische Dünnschliffaufnahmen einer psammitischen (links) und einer pelitischen (rechts) Grauwacke bei gleichem Maßstab (aus [32])	18
Abb. 2-12: Dehnungsverhalten von Betonen mit präkambrischer Grauwacke im Vergleich zu Betonen mit anderen Gesteinskörnungen (aus [23])	24
Abb. 2-13: Pessimumverhalten von Opal, Duranglas und Grauwacke (aus [8])	25
Abb. 2-14: Dehnungen von grauwackehaltigen Mörteln nach NBRI/RILEM (aus [59])	35
Abb. 3-1: Lage des Steinbruches Halbach bei Bernbruch (nach [45])	42
Abb. 3-2: Steinbruch Halbach (nach [69]) mit Entnahmestellen und Probenbezeichnungen..	43
Abb. 3-3: Zeitabhängiger Dehnungsverlauf von Betonen mit Halbacher Grauwacke nach Alkali-Richtlinie	45

Abb. 3-4: Rissbilder der 30 cm-Würfel (Seitenfläche) nach neun Monaten Nebelkammerlagerung (von links oben nach rechts unten: GW1C, GW2B, GW1B, GW1A, GW2A, GW3)	46
Abb. 3-5: Querschnitt des Betonwürfels mit GW3 (oben) und Detail A (unten) nach neunmonatiger Nebelkammerlagerung (Kantenlänge Würfel 30 cm)	49
Abb. 3-6: Querschnitt des Betonwürfels mit GW2B (oben) und Detail B (unten) nach neunmonatiger Nebelkammerlagerung (Kantenlänge Würfel 30 cm)	50
Abb. 3-7: Auf Bruchflächen der Betone sichtbare Spaltflächen geschädigter Körner (Kreise) der GW3 (oben) und GW2B (unten) mit Reaktionssäumen	52
Abb. 3-8: Mit Alkalireaktionsprodukt gefüllte Zementsteinporen (eingekreist) der Betone von GW3 (oben) und GW2B (unten)	53
Abb. 3-9: Mit Alkalireaktionsprodukt gefüllte Poren des Zementsteins der Betone von GW3 (oben) und GW2B (unten) mit EDX-Analysepunkten (AP)	55
Abb. 3-10: Reaktionssaum auf Spaltflächen von Gesteinskörnern der GW3 (oben) und GW2B (unten); GW2B mit angrenzendem Zementstein; AP: EDX- Analysepunkte	57
Abb. 3-11: Linienprofile von Grenzbereichen Grauwackekorn/Zementstein der nebelkammer-gelagerten Betone mit GW3 (oben) und GW2B (unten) unter dem REM	60
Abb. 4-1: Aus Grauwacke GW3 und GW2B gelöstes SiO ₂ nach zeitabhängiger 40 °C- Lagerung in 0,1 m KOH-Lösung (4. und 5. Lagerungsmonat interpoliert)	68
Abb. 4-2: Aus Grauwacke GW3 und GW2B gelöstes SiO ₂ und Al ₂ O ₃ nach zeitabhängiger 40 °C-Lagerung in 0,1 m KOH-Lösung (4. und 5. Lagerungsmonat interpoliert)	73
Abb. 4-3: Einfluss des Aluminiums in der Lösung auf die Kieselsäurefreisetzung von GW2B (nach [32]; Gestein pulverisiert; 0,1 m NaOH; 40 °C [stationär] bzw. 25 °C [ohne Al])	75
Abb. 4-4: ²⁷ Al-NMR-Spektren der 0,1 m KOH-Lösungen von GW3 und GW2B (Korngruppe 0,25/0,5) nach zeitabhängiger Lagerung bei 40 °C (aus [32])	78
Abb. 5-1: Anpassung von drei Lorentzlinien im Bereich der chemischen Verschiebung von 82 ppm-65 ppm für GW2B nach zwei Monaten Lagerungsdauer (nach [32])	82

Abb. 5-2: Flächenwerte der angepassten Lorentzlinien zur Abschätzung der quantitativen Gehalte der Aluminiumkoordinationen in den Lösungen von GW3 und GW2B (nach [32])	84
Abb. 5-3: ^{27}Al -NMR-Spektren von 0,1 m KOH-Lösungen der GW2B (Korngruppe 0,25/0,5) nach einmonatiger Lagerung bei 40 °C; Aus...Ausgangslösung, Ana...Analysenlösung	88
Abb. 5-4: Gesamtkieselsäuregehalte in den Lösungen von GW3 und GW2B mit Anteilen an gebundenem sowie überschüssigem SiO_2 (4. und 5. Lagerungsmonat interpoliert).....	90
Abb. 5-5: Gegenüberstellung von löslichem SiO_2 -Gesamtanteil und Betondehnung; GW3 und GW2B; SiO_2 für 4. und 5. Lagerungsmonat interpoliert.....	92
Abb. 5-6: Gegenüberstellung von überschüssigem SiO_2 -Anteil und Betondehnung; GW3 und GW2B; SiO_2 für 4. und 5. Lagerungsmonat interpoliert.....	93
Abb. 6-1: Aus Grauwacke GW3 und GW2B gelöstes SiO_2 nach zeitabhängiger 80 °C-Lagerung in 0,1 m KOH-Lösung	97
Abb. 6-2: Aus Grauwacke GW3 und GW2B gelöstes SiO_2 und Al_2O_3 nach zeitabhängiger 80 °C-Lagerung in 0,1 m KOH-Lösung.....	98
Abb. 6-3: Gesamtkieselsäuregehalte in den Lösungen von GW3 und GW2B mit Anteilen an gebundenem sowie überschüssigem SiO_2	100
Abb. 6-4: Dehnungsverlauf von Mörtelprismen mit GW3 und GW2B nach NBRI/RILEM	103
Abb. 6-5: Gegenüberstellung von löslichem SiO_2 -Gesamtanteil und der Dehnung von Mörtelprismen; GW3 und GW2B	104
Abb. 6-6: Gegenüberstellung von überschüssigem SiO_2 -Anteil und der Dehnung von Mörtelprismen; GW3 und GW2B	105
Abb. 6-7: Abhängigkeit zwischen zeitabhängig bestimmten Kieselsäureüberschusswerten und Dehnungen nach NBRI/RILEM für GW3 und GW2B	107
Abb. 6-8: Kalibrierung des Löslichkeitsverfahrens zur Ermittlung der überschüssigen Kieselsäureanteile über den NBRI/RILEM-Mörtelprismenschnelltest.....	108
Abb. 7-1: Ergebnisse des Löslichkeitsverfahrens für die Grauwacken aus Steinbruch A; GW3 und GW2B als Vergleichsprobe	112
Abb. 7-2: Ergebnisse des Mörtelprimentests für die Grauwacken aus Steinbruch A; GW3 und GW2B als Vergleichsprobe.....	113
Abb. 7-3: Für die Einschätzung der Alkaliempfindlichkeit maßgebliche Maximalwerte der SiO_2 -Überschüsse (Löslichkeitsverfahren) und Enddehnungen	

(Mörtelprismtest) im Vergleich; Steinbruch A; Vergleichsproben GW3 und GW2B.....	115
Abb. 7-4: Zeitabhängiger Dehnungsverlauf der Betone mit den Grauwacken aus Steinbruch A nach Alkali-Richtlinie; Vergleichsproben GW3 und GW2B	117
Abb. 7-5: Für die Beurteilung der Alkaliempfindlichkeit maßgebliche Maximalwerte der SiO ₂ -Überschüsse (Löslichkeitsverfahren) bzw. Enddehnungen (Mörtelprismtest) im Vergleich zu den Enddehnungswerten nach Alkali-Richtlinie; Steinbruch A; Vergleichsproben GW3 (Dehnungsendwert nach [70]) und GW2B.....	119
Abb. 7-6: Abhängigkeit zwischen maximalen SiO ₂ -Überschüssen (Löslichkeitsverfahren) bzw. Enddehnungen nach NBRI/RILEM (Mörtelprismtest) und Enddehnungen nach Alkali-Richtlinie; Proben Steinbruch A; Vergleichsproben GW3 (Dehnungsendwert nach [70]) und GW2B	120
Abb. 7-7: Ergebnisse des Löslichkeitsverfahrens für die Grauwacken aus Steinbruch B; GW3 und GW2B als Vergleichsprobe	121
Abb. 7-8: Ergebnisse des Mörtelprismtests für die Grauwacken aus Steinbruch B; GW3 und GW2B als Vergleichsprobe.....	122
Abb. 7-9: Für die Einschätzung der Alkaliempfindlichkeit maßgebliche Maximalwerte der SiO ₂ -Überschüsse (Löslichkeitsverfahren) und Enddehnungen (Mörtelprismtest) im Vergleich; Steinbruch B; Vergleichsproben GW3 und GW2B.....	124
Abb. 7-10: Zeitabhängiger Dehnungsverlauf der Betone mit den Grauwacken aus Steinbruch B nach Alkali-Richtlinie; Vergleichsproben GW3 und GW2B.....	126
Abb. 7-11: Für die Beurteilung der Alkaliempfindlichkeit maßgebliche Maximalwerte der SiO ₂ -Überschüsse (Löslichkeitsverfahren) bzw. Enddehnungen (Mörtelprismtest) im Vergleich zu den Enddehnungswerten nach Alkali-Richtlinie; Steinbruch B; Vergleichsproben GW3 (Dehnungsendwert nach [70]) und GW2B.....	128
Abb. 7-12: Abhängigkeit zwischen maximalen SiO ₂ -Überschüssen (Löslichkeitsverfahren) bzw. Enddehnungen nach NBRI/RILEM (Mörtelprismtest) und Enddehnungen nach Alkali-Richtlinie; Proben Steinbruch B; Vergleichsproben GW3 (Dehnungsendwert nach [70]) und GW2B.....	129

Abb. 8-1: Diagramm zur Alkaliempfindlichkeitsbeurteilung präkambrischer Grauwacken anhand des Kriteriums des Kieselsäureüberschusses	133
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

Tabellenverzeichnis

Tab. 2-1: Lösliche Kieselsäure von Grauwacken bzw. Kies mit Opal und Flint und entsprechende Dehnung von Laborbetonen (Daten aus [28])	24
Tab. 2-2: Vergleich typischer Charakteristika der AKR mit Opalsandstein und Flint und der Grauwackereaktion (nach [22])	28
Tab. 2-3: Auswahl indirekter Testmethoden zur kurzfristigen Überprüfung der Alkalireaktivität von Gesteinskörnungen	33
Tab. 2-4: Auswahl direkter Testmethoden zur Überprüfung der Alkalireaktivität von Gesteinskörnungen	37
Tab. 3-1: Korngruppen und deren Anteil am Gesamtkorngemisch (nach [45], Teil 3)	43
Tab. 3-2: Maximale Rissbreiten w der 30 cm-Würfel nach neun Monaten Nebekammerlagerung	47
Tab. 3-3: Quantitativer Vergleich der geschädigten Grauwackekörner der Betone mit GW3 bzw. GW2B	51
Tab. 3-4: Chemische Zusammensetzung von in Zementsteinporen konzentrierten Alkalireaktionsprodukten; Analysepunkte (AP) der Aufnahmen in Abb. 3-9 (S. 55)	56
Tab. 3-5: Chemische Zusammensetzung der auf den Spaltflächen der Grauwacken GW3 und GW2B gebildeten Reaktionsprodukte sowie des an GW2B angrenzenden Zementsteins; Analysepunkte (AP) in Abb. 3-10 (S. 57)	58
Tab. 4-1: Gegenüberstellung der alkalilöslichen Kieselsäure von GW3 und GW2B und der jeweiligen Betondehnung zu bestimmten Lagerungszeitpunkten	69
Tab. 5-1: Prozentuale Anteile der Aluminiumkoordinationen am Gesamtaluminiumgehalt in den Lösungen von GW3 und GW2B	83
Tab. 5-2: Für eine Alumosilicatbildung anrechenbare molare Si/Al-Verhältnisse in den Lösungen von GW3 und GW2B in Abhängigkeit der Zeit	86
Tab. 5-3: Für eine Alumosilicatbildung anrechenbare massenbezogene $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ - Verhältnisse in den Lösungen von GW3 und GW2B in Abhängigkeit der Zeit (Faktor n)	86
Tab. 5-4: Berechnung von $\text{SiO}_{2\text{geb}}$ aus $\text{Al}_2\text{O}_{3\text{ges}}$ in den Lösungen von GW3 und GW2B	89
Tab. 5-5: Berechnung von $\text{SiO}_{2\text{üb}}$ aus $\text{SiO}_{2\text{ges}}$ und $\text{SiO}_{2\text{geb}}$	89
Tab. 6-1: Zusammensetzung der Gesteinskörnung für NBRI/RILEM-Test	102

Tab. 7-1: Einschätzung der Alkaliempfindlichkeit der Proben aus Steinbruch A nach dem Löslichkeitsverfahren und dem Mörtelprimentest; Vergleichsproben GW3 und GW2B.....	114
Tab. 7-2: Alkaliempfindlichkeitseinstufung der Proben aus Steinbruch A mit Dehnungs- und Rissbreitenwerten; Vergleichsproben GW3 und GW2B	117
Tab. 7-3: Einschätzung der Alkaliempfindlichkeit der Proben aus Steinbruch B nach dem Löslichkeitsverfahren; Vergleichsproben GW3 und GW2B	123
Tab. 7-4: Alkaliempfindlichkeitseinstufung der Proben aus Steinbruch B mit Dehnungs- und Rissbreitenwerten; Vergleichsproben GW3 und GW2B	126
Tab. A - 1: Zeitabhängige Dehnungswerte der Betonbalken nach Alkali-Richtlinie (Teil 3) in [mm/m].....	151
Tab. A - 2: Zeitabhängige Dehnungswerte der Mörtelprismen nach NBRI/RILEM in [mm/m].....	152
Tab. A - 3: Zeitabhängige Werte der löslichen SiO ₂ - und Al ₂ O ₃ -Anteile sowie der SiO ₂ -Überschüsse von GW3 und GW2B nach 40 °C-Lagerung in 0,1 m KOH-Lösung in [mg/l].....	152
Tab. A - 4: Zeitabhängige Werte der löslichen SiO ₂ - und Al ₂ O ₃ -Anteile sowie der SiO ₂ -Überschüsse der Grauwacken nach 80 °C-Lagerung in 0,1 m KOH-Lösung in [mg/l].....	153
Tab. A - 5: Flächenwerte der angepassten Lorentzlinien der ²⁷ Al-NMR-Spektren für die 0,1 m KOH-Lösungen von GW3 und GW2B nach 40 °C-Lagerung (aus [32])..	154

Abkürzungen und Begriffe

AAR	...	alkali-aggregate reaction
AKR	...	Alkali-Kieselsäure-Reaktion
ASR	...	alkali-silica reaction
ASSR	...	alkali-silica/silicate reaction
ASTM	...	American Society for Testing and Materials
AZR	...	Alkali-Zuschlag-Reaktion
EDX	...	energy dispersive X-rays
GW	...	Grauwacke
GW3	...	exemplarisch ausgewählte, <u>hoch alkaliempfindliche</u> Grauwacke
GW2B	...	exemplarisch ausgewählte, <u>nicht alkaliempfindliche</u> Grauwacke
ICAAR	...	International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete
NBRI	...	National Building Research Institute
NMR	...	nuclear magnetic resonance
REM	...	Rasterelektronenmikroskop
RILEM	...	Reunion internationale des laboratoires d'essais et de recherches sur les matériaux et les constructions
UEA	...	undulatory extinction angle

Weitere verwendete, hier nicht aufgeführte Abkürzungen werden im Text an den entsprechenden Stellen erläutert.

Die zur Auswertung herangezogenen quantitativen Zahlenwerte der Löslichkeitsuntersuchungen direkt am Korn ergeben sich grundsätzlich aus dem arithmetischen Mittel der löslichen Anteile an SiO_2 und Al_2O_3 von je 10 g Grauwacke der Korngruppen 0,25/0,5, 1/2 und 4/8.

Seit Januar 2003 gilt die neue DIN 4226-1 [87] verbindlich. In der derzeit gültigen Fassung der Alkali-Richtlinie des Deutschen Ausschusses für Stahlbeton (DAfStb) vom Mai 2001 [45] werden somit z. T. veraltete Begriffe (z. B. Zuschlag statt Gesteinskörnung) verwendet. Diese werden im Text durch die nach o. g. DIN neu geltenden Bedingungen ersetzt.

1 Einleitung und Zielstellung

Mitte der 60er Jahre sind in Deutschland erstmals Betonschäden aufgetreten, die durch eine schädigende Reaktion zwischen Gesteinskörnungen und den alkalischen Zementbestandteilen verursacht wurden. Voraussetzung für diese als AKR (Alkali-Kieselsäure-Reaktion) bezeichnete Reaktion ist, dass die Gesteine lösliche Kieselsäure enthalten, die mit dem Alkalihydroxid der Zementsteinporenlösung zu quellfähigem Alkalisilicat-Gel reagieren kann. Als alkaliempfindliche Gesteinskörnungen, die diese Voraussetzung erfüllen, wurden in den geschädigten Bauwerken die aus dem norddeutschen Raum stammenden Opalsandsteine und Flinte identifiziert. Daraufhin initiierte umfangreiche Untersuchungen zur Ursache und Wirkungsweise der Alkalireaktion von verschiedener Stelle bestätigen, dass das Schädigungspotenzial dieser Gesteine hinsichtlich einer AKR zweifelsfrei auf ihren Gehalt an amorphem bzw. auch gegenüber Quarz anders strukturiertem (Cristobalit, Tridymit) und damit im alkalischen Milieu in hohem Maße löslichem SiO_2 zurückzuführen ist. Dieses **direkte chemische Kriterium** bildete somit eine wichtige Grundlage für das 1974 erstmals eingeführte und in der aktuellen Version der Alkali-Richtlinie des Deutschen Ausschusses für Stahlbeton (DAfStb) von 2001 vorliegende Prüfverfahren zur Beurteilung der Alkaliempfindlichkeit norddeutscher Gesteinsvorkommen (Opalsandsteine, Flinte), bei dem u. a. die alkalilöslichen Kieselsäurebestandteile der Gesteinskörnung mittels eines NaOH-Testes bei 90 °C unmittelbar am Korn bestimmt werden.

Seit Ende der 80er Jahre des vergangenen Jahrhunderts treten auch im nordöstlichen Bereich Deutschlands (südliches Brandenburg, Ost-Sachsen) vermehrt Betonschäden auf, die durch ihr äußeres Erscheinungsbild auf die maßgebliche Beteiligung einer Alkali-Kieselsäure-Reaktion hindeuten. Als verwendete Gesteinskörnungen wurden jedoch anstatt der bekannten alkaliempfindlichen Opalsandsteine und Flinte vor allem präkambrische Grauwacken aus Lausitzer Lagerstätten identifiziert.

Erkenntnisse, in welchem Maße Grauwackegesteine zu Betonschäden in der Praxis führen können, welcher Schädigungsmechanismus dafür verantwortlich ist und welche Maßnahmen zur Verhinderung solcher Schäden getroffen werden sollten, wurden durch die Auswertung von Untersuchungen an zahlreichen Bohrkernproben geschädigter Bauwerke sowie Laborbetonen gesammelt. Eine grundlegende Schlussfolgerung aus diesen Ergebnissen war

dabei, dass für die präkambrische Grauwacke der Lausitz in der Alkali-Richtlinie ein gesondertes Prüfverfahren verbindlich festgelegt werden musste.

Hintergrund dafür ist, dass bei der Grauwackereaktion allgemein ein von der „klassischen“ Alkali-Kieselsäure-Reaktion abweichender Schädigungsmechanismus festgestellt wurde, bei dem Alkalisilicat-Gele, als typisches Reaktionsprodukt einer AKR, nur vereinzelt in relativ geringen Mengen beobachtet werden können. Trotz geringer Gehalten entstehen Spannungen im Korn, die zu einem Spalten wahrscheinlich an Gefügebesonderheiten (Mikrorisse) führen. Diese Spannungen werden dann in ähnlicher Art und Weise wie bei der klassischen AKR (netzartig) durch Rissbildungen in der Betonmatrix abgebaut. Grauwackegesteinskörnungen, auch innerhalb verschiedener Stellen eines Steinbruchs entnommen, unterscheiden sich häufig sehr stark hinsichtlich ihrer Alkaliempfindlichkeit. Es gibt Varietäten, die im Beton keinerlei oder nur sehr geringe Schädigungsreaktionen hervorrufen, aber auch solche, die zu hohen Dehnungen und Rissbildungen des Betons führen. Dabei können diese Varietäten in unmittelbarer Nachbarschaft zueinander liegen.

Untersuchungen zur Löslichkeit der Grauwacken im alkalischen Milieu, wie sie zur Überprüfung der Alkaliempfindlichkeit opalsandsteinhaltiger Gesteine herangezogen werden können, ergeben jedoch immer, dass Grauwacken grundsätzlich als alkaliunempfindlich einzustufen wären. Im Gegensatz zu Opalsandstein und Flint werden bei den Grauwacken nur äußerst geringe Mengen an alkalilöslicher Kieselsäure nachgewiesen. Das chemische Kriterium also, das bei hauptsächlich aus SiO_2 -Mineralen bestehenden Gesteinen direkt am Korn sichere Anhaltspunkte für eine potenzielle Alkaliempfindlichkeit liefert, ist ohne Weiteres auf die Grauwacken nicht übertragbar.

Chemische Analysen von grauwackegeschiedigten Betonen, aus Bauwerken entnommen oder gezielt im Labor hergestellt, belegen außerdem eindeutig, dass sich aus den Grauwacken neben SiO_2 auch erhebliche Mengen anderer oxidischer Bestandteile (vor allem Al_2O_3 und Fe_2O_3 , ferner MgO und K_2O) herauslösen. Eine Zuordnung dieser gelösten Bestandteile zu einer oder mehrerer der vielfältigen in der Grauwacke enthaltenen Mineralphasen kann bisher nicht vorgenommen werden. Auch die üblichen lichtmikroskopischen Dünnschliffuntersuchungen geschädigter Bereiche eines Betons lassen Aussagen zur Identifizierung der an der Schädigung letztendlich beteiligten Grauwackebestandteile nicht zu. Aus allen diesen Gründen muss auf ein langwieriges praxisorientiertes Prüfverfahren, bei dem **indirekte Kriterien** in Form von Dehnungs- und Rissbreitenmessungen an Betonprobekörpern während einer neunmonatigen Nebelkammerlagerung bei 40 °C

gewonnen werden, zurückgegriffen werden. In einem Teil 3 der Alkali-Richtlinie ist dieses Verfahren seit 1997 verbindlich für präkambrische Grauwacken vereinbart.

Die Aussage, dass auch für die Grauwacken direkte (mineralogische, chemische oder physikalische) Prüfmethode am Gestein selbst denen einer indirekten Prüfung (Beton bzw. Mörtel) vorzuziehen wären, ist jedoch aus der aktuellen Fassung der Alkali-Richtlinie (Erläuterungen zur Richtlinie) sinngemäß zu entnehmen. Um dieses Ziel zu erreichen, ist es in einem ersten Schritt allerdings notwendig, diejenigen **direkten** Kriterien zu finden, die unter Berücksichtigung des von der klassischen AKR abweichenden Reaktions- und Schädigungsmechanismus tatsächlich für eine Alkaliempfindlichkeit von Grauwacken herangezogen werden können. Diesbezüglich konnten bis zu diesem Zeitpunkt noch keine gesicherten Erkenntnisse gewonnen werden, inwieweit eine Grauwackeschädigung mit typischen mineralogisch-chemischen, petrographischen und/oder baustofflich-physikalischen Merkmalen des Gesteins in Zusammenhang zu bringen ist.

Es kann jedoch mit Sicherheit davon ausgegangen werden, dass die Schädigungsreaktion insbesondere mit entsprechenden chemischen Veränderungen am Gestein einhergehen muss. Somit sollte es zwischen einer alkaliempfindlichen und alkaliunempfindlichen Grauwacke zwangsläufig maßgebliche Unterschiede hinsichtlich des Auflösungsverhaltens im alkalischen Milieu geben. Inwieweit neben dem Gesamtgehalt an löslicher Kieselsäure dabei auch andere in Lösung gehende Bestandteile zu berücksichtigen sind, gilt es zu klären.

Durch die Kenntnis des Betonschädigungspotenzials verschiedener Grauwackevarietäten eines Steinbruches der Lausitz sollen deshalb innerhalb dieser Arbeit durch die differenzierte Betrachtung einer exemplarisch alkaliempfindlichen bzw. –unempfindlichen Gesteinskörnung chemische Unterscheidungskriterien der Grauwacken direkt am Gestein gewonnen werden.

Konkret sollen folgende Fragen beantwortet werden:

1. Welche weiteren Kriterien neben der Dehnung und Rissbildung zur Unterscheidung der Alkaliempfindlichkeit von Grauwacken können aus Betonuntersuchungen durch eine Begutachtung geschädigter bzw. nicht geschädigter Betone gewonnen werden?
2. Welchen Einfluss haben die neben der Kieselsäure weiteren löslichen Bestandteile aus der Grauwacke auf den prinzipiellen Ablauf der Schadensreaktion und müssen somit bei der

Ermittlung eines direkten chemischen Alkaliempfindlichkeitskriteriums zusätzlich berücksichtigt werden?

3. Inwiefern lassen sich Korrelationen zwischen dem Löslichkeitsverhalten und dem Betonschädigungspotenzial der untersuchten Grauwackeproben herstellen? Gelten eventuelle Zusammenhänge auch unter reaktionsbeschleunigenden Bedingungen und können somit innerhalb möglichst kurzer Prüfdauer gewonnen werden?
4. Inwieweit sind die Erkenntnisse auch auf Grauwacken anderer Steinbrüche übertragbar, so dass sich letztlich eine Möglichkeit zur kurzfristigen aber auch sicheren Beurteilung der Alkaliempfindlichkeit von Grauwacken anhand direkter chemischer Kriterien ableiten lässt?

Somit soll innerhalb dieser Arbeit eine Grundlage dafür geschaffen werden, präkambrische Grauwacken zukünftig durch unmittelbar am Gestein durchführbare Schnellprüfverfahren hinsichtlich ihrer Alkaliempfindlichkeit im Beton beurteilen zu können.

2 Stand der Erkenntnisse

2.1 Die Alkali-Kieselsäure-Reaktion (AKR)

2.1.1 Allgemeines

Im Jahre 1940 wurde durch STANTON [1] in den USA erstmals über Betonschäden berichtet, die durch eine Reaktion der Gesteinskörnung mit den alkalischen Zementbestandteilen verursacht wurden. Aufgrund dieser Schäden kam es in den USA zu ersten umfangreichen Untersuchungen auf diesem Gebiet. In den 50er Jahren wurden dann auch AKR-Schäden aus Australien, Dänemark und weiteren Staaten bekannt. In Deutschland vertrat man bis zum Jahre 1965 die Auffassung, dass eine starke Schädigung von Betonbauteilen durch Alkalireaktion nicht in Erwägung zu ziehen ist. Als Ursache für Risse und Abplatzungen an Betonbauteilen in Norddeutschland wurden hauptsächlich andere Einflüsse wie Frosteinwirkungen, Temperaturspannungen oder Schwinden genannt. Erst nachdem die in den Jahren 1965/66 erbaute Lachwehrbrücke in Lübeck 1968 wegen Gefährdung der Standsicherheit wieder abgerissen werden musste, wurde eine Alkalireaktion als Schadensursache mitgenannt. In der Folgezeit traten Schäden gleicher Herkunft bis zum heutigen Zeitpunkt vor allem an Brücken, umgenutzten oder älteren Bauwerken auf, bei denen die heute vorliegenden Erkenntnisse zur Vermeidung einer schädigenden AKR nicht berücksichtigt wurden [2], [3]. Auf dem Gebiet der ehemaligen DDR sind diesbezüglich vor allem Betonfertigteile des Plattenbaus und Spannbetonschwellen der Reichsbahn in Mitleidenschaft gezogen worden.

2.1.2 Reaktions- und Schädigungsmechanismus

Schädigende Reaktionen zwischen der Gesteinskörnung und den alkalischen Zementbestandteilen eines Betons werden allgemein unter dem international üblichen Begriff „Alkali-Zuschlag-Reaktion“ (AZR) vereinheitlicht (engl. „alkali-aggregate reaction“ [AAR]). In Abhängigkeit von den an der Reaktion beteiligten Bestandteilen der Gesteinskörnung wird detaillierter zwischen den drei Reaktionstypen

- Alkali-Silica-Reaktion
- Alkali-Silicat-Reaktion und
- Alkali-Carbonat-Reaktion

unterschieden.

Dabei handelt es sich bei der **Alkali-Silica-Reaktion** (engl. „alkali-silica reaction“ [ASR]) um die im deutschen Sprachgebrauch gewöhnlich als **Alkali-Kieselsäure-Reaktion (AKR)** bezeichnete Form. Darunter versteht man nach einhelliger Meinung die Reaktion von Alkalien mit amorphen bzw. teilkristallinen SiO_2 -Bestandteilen der Gesteinskörnung (z. B. Opal oder Flint).

Der Begriff **Alkali-Silicat-Reaktion** (engl. „alkali-silicate reaction“) ist mit den ersten Untersuchungen an grauackegegeschädigten Betonen entstanden und soll im Abschnitt 2.2.2.2 dieser Arbeit explizit behandelt werden.

Die **Alkali-Carbonat-Reaktion** – eine Reaktion mit dolomithaltigen Gesteinskörnungen – soll an dieser Stelle nur der Vollständigkeit halber ohne nähere Ausführungen erwähnt werden.

Die „klassische“ **Alkali-Kieselsäure-Reaktion (AKR)** ist hinsichtlich ihres Reaktions- und Schädigungsmechanismus weitestgehend geklärt und wie folgt zu beschreiben:

Bestimmte Gesteinskörnungen, die amorphe oder schlecht kristallisierte Kieselsäure (SiO_2) enthalten (z.B. Opalsandstein, Flint), reagieren mit Alkalien, die als Laugen (KOH , NaOH) in wässriger Lösung im Beton vorliegen. Dabei werden die Alkalien hauptsächlich über das Bindemittel Zement als leicht lösliche Alkalisulfate (Na_2SO_4 , K_2SO_4) in den Beton eingebracht. Darüber hinaus können auch bestimmte Betonzusatzstoffe/-mittel sowie äußere Faktoren, wie die Einwirkung von Tausalz oder Meerwasser, den Alkalihaushalt der Porenlösung beeinflussen. Die anfängliche Bildung von Alkalihydroxid aus den Alkalisulfaten des Zementes kann am Beispiel des Natriums mit der folgenden Reaktionsgleichung beschrieben werden [4]:



Alkalisulfat (aus Zement)	Calciumhydroxid (Portlandit durch Reaktion von C_3S und C_2S mit Wasser → Hydratation)	Calciumsulfat (schwer löslich)	Alkalihydroxid (leicht löslich)
------------------------------	------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------------------------------	------------------------------------

Die somit in der Porenlösung in hoher Konzentration vorhandenen Hydroxid-Ionen (OH^-) reagieren daraufhin mit reaktivem Siliciumdioxid der Gesteinskörnung, indem die Si-O-Si-Bindungen aufgebrochen werden (Gl. 2).



Siliciumdioxid der Gesteinskörnung	Hydroxidionen der Zementstein- porenlösung	Kieselsäureionen
---------------------------------------	--------------------------------------------------	------------------

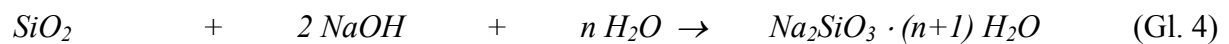
Die dann in Lösung vorliegenden Kieselsäureionen können sich mit den Alkaliionen (z. B. Na^+) nach Gl. 3 verbinden.



Kieselsäureionen	Alkaliionen der Zementstein- porenlösung	Alkalisilicat (quellfähig)	Wasser
------------------	------------------------------------------------	-------------------------------	--------

Als Reaktionsprodukt bildet sich ein Alkalisilicat-Gel (Na_2SiO_3 , K_2SiO_3), dass bei Vorhandensein von genügend Feuchtigkeit durch Wasseraufnahme quillt.

In Gl. 4 ist der gesamte chemische Ablauf einer AKR am Beispiel des Natriums zusammenfassend dargestellt.



Kieselsäure- haltiges Gestein (amorphes oder teilkristallines SiO_2 , z.B. Opal oder Flint)	Alkalihydroxid in der Porenlösung (aus Alkalisulfaten des Zementes oder Alkalizufuhr von außen, z.B. Tausalz, Meerwasser)	Wasser	Alkalisilicat-Gel (voluminös, treibend)
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	--------	--------------------------------------------

Die Folge der Reaktion ist eine von der Oberfläche der Gesteinskörner in alle Richtungen ausgehende Volumenzunahme, die zu einem treibenden Innendruck im Beton führt. Bei Überschreiten der Zugfestigkeit des Betons entstehen dann Risse, die mehr oder weniger das gesamte Bauwerk netzartig überziehen können (Abb. 2-1, S. 8).



Abb. 2-1: Schadensbild der AKR an einem Betonbauwerk (aus [5])

Durch die entstandenen Risse dringt das gebildete Gel teilweise bis an die Betonoberfläche vor und wird dort tropfenförmig ausgeschieden (Abb. 2-2).



Abb. 2-2: Massive Gelausscheidung an einer durch Opalsandstein geschädigten Betondecke einer Tiefgarage (Foto mit frdl. Genehmigung von Prof. Dr.-Ing. L. Franke, TU Hamburg-Harburg)

Durch Austrocknung und Einwirkung des Kohlendioxids (CO_2) der Luft wird daraus ein feinkörniger, weißer, alkalicarbonathaltiger Belag (Ausblühungen), der durch Witterungseinflüsse abgetragen werden kann. Ebenso kann es in Bereichen, wo reaktive Gesteinskörner nahe der Betonoberfläche liegen, zu Abplatzungen oder trichterförmigen Aussprengungen kommen [2].

In Abb. 2-3 ist das Prinzip der Schädigung skizzenhaft dargestellt.

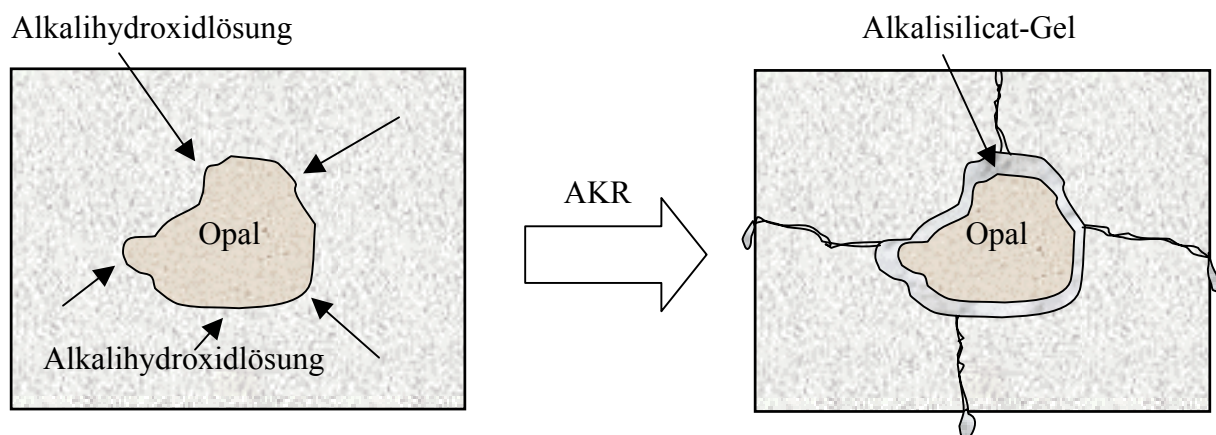


Abb. 2-3: Prinzip der AKR-Schädigung mit kieselsäurehaltiger Gesteinskörnung im Beton

2.1.3 Einflussgrößen

Ablauf und Intensität einer AKR mit Opalsandstein und Flint sind von typischen Einflussgrößen abhängig, die einerseits durch die Betonrezeptur bedingt sind, andererseits durch die Umgebungsbedingungen bestimmt werden.

- Reaktionsvermögen der Gesteinskörnung

SiO_2 -haltige Gesteinskörnungen können grundsätzlich immer zu einer Alkalireaktion führen. Grund dafür ist die erhöhte Löslichkeit von SiO_2 im basischen Milieu, wie es auch im Porenwasser des Zementsteins eines Betons vorliegt (pH-Wert der Porenlösung je nach Alkaligehalt 12,5 bis 14). Die Lösungsgeschwindigkeit und -intensität ist dabei vom kristallinen Zustand der Kieselsäure im Gestein sowie von der Hydroxidionenkonzentration abhängig. Nach [6] gelten für kristallines und amorphes SiO_2 gemäß theoretischer Berechnungen in diesem Zusammenhang die Kurven nach Abb. 2-4 (S. 10). Anhand praktischer Versuche wurde jedoch nachgewiesen, dass für kristallines SiO_2 eine Grenze der Löslichkeit von 0,2 g/l angegeben werden kann.

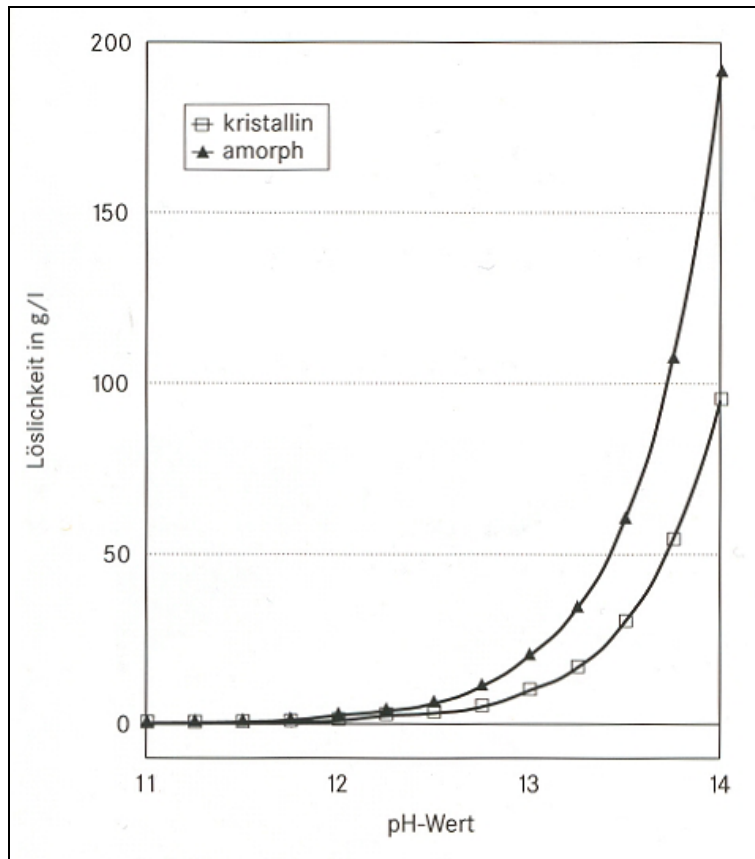


Abb. 2-4: Theoretisch berechnete Löslichkeit von amorphem und kristallinem SiO_2 in Abhängigkeit des pH-Wertes (aus [5])

Somit wird grobkristalliner Quarz nur so schwach angegriffen, dass im Beton lediglich eine Anätzung der Oberfläche der Gesteinskörner erfolgt, wobei die geringe Menge an gelöster Kieselsäure zu keinerlei Betonschäden führt und das äußerlich aufgeraute Korn eher noch den Verbund mit dem Zementstein fördert [7], [8]. Schädigungen des Betons treten erst dann auf, wenn die Anteile an alkalilöslicher amorpher bzw. schlecht kristallisierter Kieselsäure im Gestein zu groß werden und somit die Bildung ausreichender Mengen an Alkalisilicat-Gel infolge AKR ermöglicht wird.

Untersuchungen an geschädigten Bauwerken in Norddeutschland sowie Laborbetonen bestätigen, dass die Alkaliempfindlichkeit der dort vorkommenden Gesteinskörnungen nahezu ausschließlich auf ihren Gehalt an Opalsandstein beruht [2], [7]. Dieser enthält mit dem Opal ein Mineral, dass im Wesentlichen – zumindest im Kornrandbereich – aus sehr reaktiver amorpher Kieselsäure besteht sowie mit Cristobalit eine SiO_2 -Modifikation mit einem gegenüber Quarz veränderten Kristallgitteraufbau. Die Möglichkeit einer schnellen und intensiven Auflösung der Kieselsäure im basischen Milieu ist somit gegeben.

- Menge und Korngröße der reaktiven Gesteinskörnung

Typisch für die Reaktion von Opalsandstein in Bezug auf das Dehnungsverhalten von Laborbetonen ist das Vorhandensein eines Pessimums, bei dem die im Endzustand erreichte Dehnung von Mörtel- bzw. Betonprismen mit abnehmender Korngröße und zunehmender Reaktivität und Menge der reaktiven Gesteinskörnung zunächst zunimmt, bei einem bestimmten Gehalt einen maximalen Wert erreicht (Pessimum) und bei höheren Gehalten wieder abnimmt (vgl. Abb. 2-5) [1], [7].

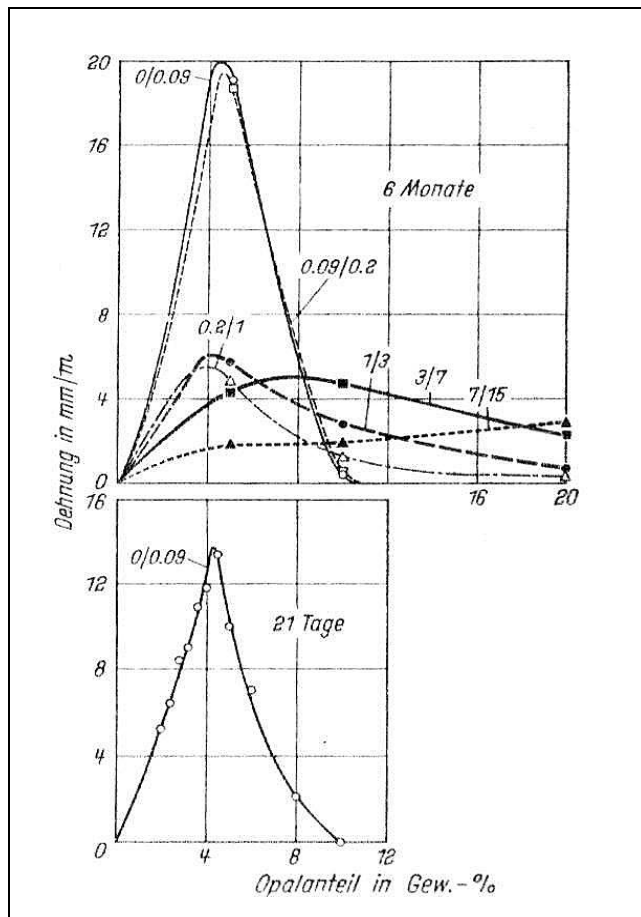


Abb. 2-5: Einfluss von Opalanteil und Korngruppe der Gesteinskörnung auf das Dehnungspessimum von Betonprismen 2,5 cm x 2,5 cm x 28,5 cm, Zement 600 kg/m³, CEM I mit Na₂O-Äquivalent >1,0 M.-%, Über-Wasser-Lagerung bei 40 °C (aus [7])

Erklärt wird dieses Verhalten damit, dass bei sehr feinen aber auch hohen Anteilen von reaktivem Gestein eine AKR bereits so früh einsetzt, dass eine Dehnung des erhärteten Betons nicht mehr bzw. nur noch in geringerem Maße eintritt [2]. Gebildete quellfähige Alkalisilicate können sich im noch plastischen Zustand des Betons ungehindert ausdehnen. Zusätzlich besteht auch die Möglichkeit, dass die aus dem Gestein gelöste Kieselsäure noch in die

stattfindende Hydratation der Zementklinkerphasen mit eingebunden wird und somit zu späterer Zeit für eine Schädigungsreaktion nicht mehr zur Verfügung steht.

- der wirksame Alkaligehalt des Betons

Mit höherem wirksamen Alkaligehalt des Betons und somit zunehmendem Alkalihydroxidgehalt in der Porenlösung nimmt auch die Intensität der Alkalireaktion und die mit ihr verbundene Schädigung zu. Der wirksame Alkaligehalt setzt sich in Abhängigkeit der Betonrezeptur vorwiegend aus dem Alkaligehalt des verwendeten Zementes und dem Zementgehalt zusammen. Nach LOCHER und SPRUNG [7] ist ein wirksamer Alkaligehalt von mindestens 3 kg Na₂O-Äquivalent pro Kubikmeter Beton erforderlich, um schädigendes Alkalitreiben bei Einsatz opalhaltiger Gesteinskörnungen zu verursachen.

Als weitere Faktoren, die den Alkalihaushalt der Porenlösung im Beton beeinflussen, gelten außerdem Betonzusatzstoffe bzw. –mittel sowie die Alkalizufuhr von außen in Form von Tausalz bzw. Meerwasser [2], [7], [5]. Derzeit werden in Deutschland verstärkt Untersuchungen zu diesen Einflussgrößen durchgeführt. Es wird nachgewiesen, dass durch den Zusatz latent-hydraulischer (Hüttensand) bzw. puzzolanischer Zusatzstoffe (Steinkohlenflugaschen, Silicastaub) das Alkaliangebot im Beton allgemein gesenkt wird [9], [10], [11], [12]. Jedoch konnte eine Verhinderung von AKR-Schäden durch diese Maßnahme unter Praxisbedingungen in ersten Langzeitversuchen nicht erreicht werden [13].

Zur Rolle von außen zugeführter Alkalien auf schädigende Dehnungsreaktionen infolge AKR sind noch viele Fragen ungeklärt. Es wird aber bisher davon ausgegangen, dass deren Einfluss eher gering ist [2], [5], [7].

- Feuchtigkeitsverhältnisse

Das Vorhandensein von genügend Feuchtigkeit ist eine unbedingte Voraussetzung für den Ablauf einer AKR. Nur bei einem feuchten Beton bildet sich eine Alkalihydroxidlösung, die mit der löslichen Kieselsäure der Gesteinskörnung reagieren und ein durch Wasseraufnahme quellendes Alkalisilicat bilden kann. Durch die Einwirkung eines erhöhten Feuchtigkeitsangebotes wird auch die schädigende Wirkung einer AKR erhöht. Hinsichtlich einer Langzeitschädigung durch AKR wirkt sich jedoch eine Wechsellagerung trocken/feucht als besonders ungünstig bezüglich Dehnungen und Rissbildungen an Betonen aus.

An Betonbauteilen, die ständig trockenen Umgebungsbedingungen ausgesetzt sind, treten keine AKR-Schäden auf. Dies gilt sowohl für Innenbauteile als auch für vor Feuchtigkeit geschützte Außenbauteile. Als Ausnahme sind hierbei Massentbetone anzusehen, deren

Herstellungs- und Nachbehandlungsfeuchten nur sehr langsam entweichen, was somit wiederum zu Alkalischäden führen kann [2], [7].

- Temperatur

Die Löslichkeit von SiO_2 im alkalischen Milieu nimmt mit steigender Temperatur zu. Dies ist jedoch nicht gleichbedeutend mit einem proportional zur Temperatur ansteigenden Schädigungspotenzial hinsichtlich einer Alkalireaktion im Beton. Bei Untersuchungen von LOCHER und SPRUNG [7] stellte sich heraus, dass Dehnungsreaktionen an Betonprismen mit Opalsandstein bei einer Lagerungstemperatur von 40 °C besonders intensiv ausfallen. Lagerungen bei 20 °C und 60 °C führten zu eindeutig geringeren Dehnungen, wobei bei der 60 °C-Lagerung die geringsten Werte gemessen wurden.

Den Effekt, dass die schädigende Wirkung der Alkalireaktion im Allgemeinen bis zu einer Temperatur von 40 °C zu- und anschließend wieder abnimmt, beschreiben auch BONZEL und DAHMS [2]. Dieses Verhalten wird damit erklärt, dass bei zunehmend höheren Temperaturen die Reaktion wesentlich beschleunigt und bei geringeren Temperaturen deutlich verlangsamt wird. Ähnlich dem Pessimumverhalten der reaktiven Gesteinskörnungen in Abhängigkeit der Menge und Korngröße tritt somit eine geringere Schädigung der Betonstruktur auf.

- weitere Einflussgrößen

Ferner wirken sich auch die Dichte, Festigkeit sowie das Formänderungsvermögen eines Betons auf den Umfang der Schäden durch AKR aus. Relativ poröse Betone ermöglichen eine verstärkte Wasseraufnahme sowie einen verstärkten Kapillarttransport der Alkalien zu den reaktiven Gesteinskörnern [2], [5]. Allerdings kann sich in diesem Fall ein expansives Reaktionsprodukt in den vorhandenen Poren auch mehr ausbreiten, ohne eine schädigende Wirkung zu erzielen. Gleiches trifft auf die Porosität des Gesteins selbst zu, was im Besonderen bei der Reaktivitätsbeurteilung des Flints zum Tragen kommt [7], [8].

Konstruktive Gegebenheiten am Bauwerk, wie z. B. die Bewehrungsführung, oder auch Spannungen infolge Belastung oder Schwinden können ebenfalls den Verlauf der AKR-Schädigung beeinflussen. Dabei ist eine Begünstigung der Schäden durch Überlagerung aber auch eine Abschwächung durch Dehnungsbehinderung denkbar [2], [14].

2.2 Alkalireaktion präkambrischer Grauwacken

2.2.1 Allgemeines

Bauwerksschäden, die durch den Einsatz von Grauwacke als Gesteinskörnung im Beton verursacht werden, treten seit Ende der 60er Jahre auf. DUNCAN et al. [15], [16], [17] bzw. GILLOTT et al. [18] berichteten 1973 erstmals über Untersuchungen, die sie anlässlich der Schädigung eines Staudamms in Kanada an den dort verwendeten und als Schadensverursacher identifizierten Grauwackegesteinskörnungen geführt haben. Weitere Fälle von grauackegeeschädigten Bauwerken sind seitdem u. a. aus Südafrika, Indien und Großbritannien bekannt [19].

Erste Untersuchungen zur Grauwackeproblematik in Deutschland begannen Anfang der 90er Jahre. SIEBEL et al. [20] untersuchten 17 geschädigte Bauwerke des Verkehrs- und Wasserbaus aus dem südlichen Bereich der östlichen Bundesländer (Brandenburg, Sachsen, Sachsen-Anhalt, Thüringen). Bei zehn der beprobten Bauwerke konnte die Vermutung, dass eine Alkalireaktion an der Schädigung beteiligt war, bestätigt werden. Neben Quarzporphyr und Kieseliefer gehörten vor allem präkambrische Grauwacken zu den verwendeten alkaliempfindlichen Gesteinskörnungen. Zeitlich parallel wurden durch HÜNGER et al. [21], [22] im Rahmen von Schadensgutachten ebenfalls Grauwacken als Auslöser einer Alkalireaktion in mehreren Betonbauwerken der Lausitz (Raum Cottbus) identifiziert. Auch gegenwärtig treten vor allem im Lausitzer Raum immer wieder Betonschäden auf, die durch Alkalireaktion präkambrischer Grauwacken verursacht werden.

2.2.2 Besonderheiten der Grauwackereaktion

2.2.2.1 Merkmale grauackegeeschädigter Betone

Als typisches makroskopisches Schadensbild sind bei betroffenen Bauwerken analog zu opalsandsteingeschädigten Betonen ausgeprägte netzartige Rissstrukturen zu beobachten. Diese Rissmuster überziehen jedoch nur bestimmte Bereiche eines Bauwerkes. Weiterhin können keine bzw. nur sehr wenig gelartige Ausscheidungen an oder in den Rissen nachgewiesen werden [16], [19], [20], [21], [22]. Vorherrschend sind eher Kalkausscheidungen bzw. schmutzigbraune eisenhaltige Verkrustungen (vgl. Abb. 2-6 und Abb. 2-7, beide S. 15) [22].



Abb. 2-6: Grauwackegeschiedigte Stütz wand einer Straßenunterführung



Abb. 2-7: Rissbild eines durch Grauwackereaktion geschädigten Brückenwiderlagers

Ein entscheidender Unterschied zur herkömmlichen AKR besteht weiterhin darin, dass die Grauwacken im Vergleich zu Opalsandstein nicht von der Gesamtoberfläche her quellen. Vielmehr werden die Grauwackekörner gespalten, wodurch Risse entstehen, die sich teilweise

im Zementstein fortsetzen [8], [19], [20], [21], [22], [23], [24], [25]. Durch Bohrkernentnahmen wird dies deutlich veranschaulicht (Abb. 2-8).

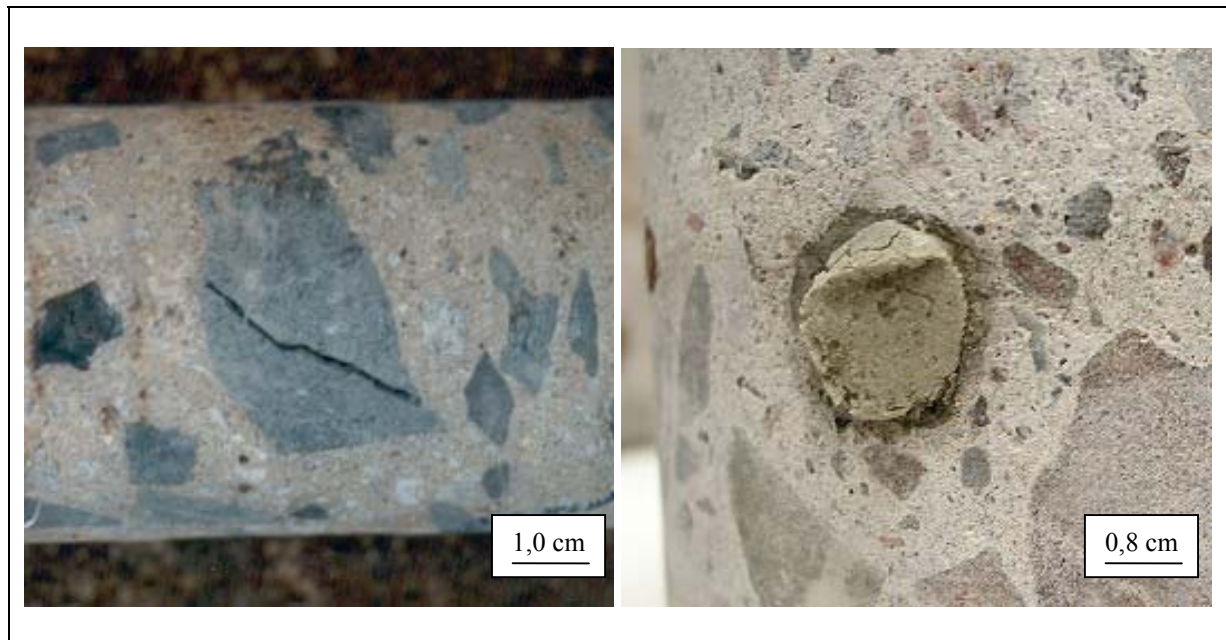


Abb. 2-8: Entnommener Bohrkern mit gespaltenem Grauwackekorn (links); zum Vergleich Bohrkern mit gequollenem Opalsandsteinkorn nach Nebelkammerlagerung (rechts [Foto mit frdl. Genehmigung von Prof. Dr.-Ing. L. Franke, TU Hamburg-Harburg])

Im Vergleich zur Abb. 2-3 (S. 9) kann damit folgende Prinzipskizze für eine schädigende Grauwackereaktion angegeben werden (Abb. 2-9).

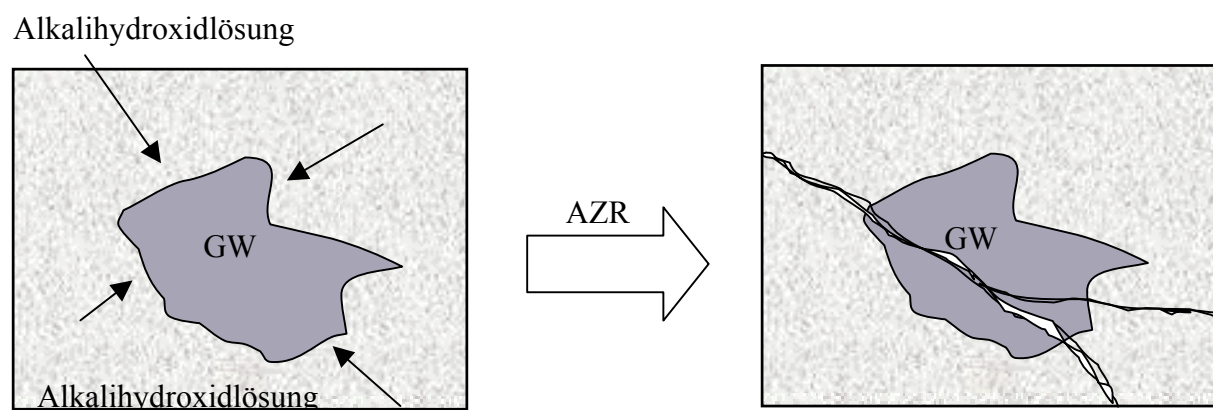


Abb. 2-9: Prinzip der Schädigung einer Alkalireaktion von Grauwacke im Beton

Dabei erfolgt das Aufspalten trotz des Kontaktes der gesamten Kornoberfläche mit dem alkalischen Milieu der Zementsteinporenlösung nur an bestimmten dünnen Bereichen des

Kornes und setzt sich von der Kornoberfläche bis in das Korninnere fort. Auf den Spaltflächen bzw. in den Rissen des Gesteins befinden sich nur in Einzelfällen – und dann in äußerst geringen Mengen im Randbereich – Anteile an amorphem Kieselgel [8], [23], [25]. Eher charakteristisch ist eine weiße Substanz, die sich vorwiegend als einige Millimeter starker Saum in den Kornrandbereichen ausbildet (Abb. 2-10).



Abb. 2-10: Spaltflächen von geschädigten Grauwackekörnern eines Bohrkernes mit weißer Substanz (Pfeil) bzw. dunkler Verfärbung (Kreis) im Kornrandbereich

Durch elektronenmikroskopische und röntgenographische Untersuchungen von HÜNGER et al. [21], [22], [27] konnte an alten Betonen nachgewiesen werden, dass es sich bei diesem gebildeten weißen Reaktionsprodukt nicht um ein reines amorphes Alkalisilicatgel, wie es bei der herkömmlichen AKR entsteht, handelt. Es wurde eine silicatische, teilweise kristalline Struktur festgestellt, bestehend aus Alkalien und Silicium aber auch mehr oder minder deutlichen Mengen an Calcium, Aluminium, Eisen und Titan. Eine genaue Mineralzuordnung dieses Reaktionsproduktes konnte jedoch nicht vorgenommen werden.

Des Weiteren ist eine dunklere Färbung der Randbereiche der Spaltflächen im Gegensatz zur ursprünglichen Farbgebung der inneren Bereiche typisch (Abb. 2-10) [22], [24].

Die geschilderten Unterschiede hinsichtlich des Schadensbildes grauwackehaltiger Betone im Vergleich zu den Schäden, die durch eine AKR mit Opalsandstein oder Flint verursacht werden, sind deutlich und beruhen auf mehreren Ursachen.

Grauwacke ist im Gegensatz zu Opalsandstein oder Flint ein aus einer Vielzahl von Mineralien aufgebautes inhomogenes Sedimentgestein mit bestimmten Gefügebesonderheiten (Texturen, Schichtungen). Hauptmineralbestandteile sind vor allem Quarz, Feldspäte, Glimmer, Chlorit und z. T. Tonminerale. Die Mineralphasen können mit unterschiedlicher Kristallinität und in stark variierenden Korngrößen vorliegen. Teilweise ist die Matrix aus submikroskopisch kleinen Mineralbruchstücken von größeren eingelagerten Mineralen (Einsprenglingen) zu unterscheiden (Psammite, Korngrößen 0,063 mm – 2 mm), teilweise gibt es Bereiche mit einheitlicher Korngröße, die bei 5 µm – 10 µm (Pelite, Korngrößen < 0,063 mm) aber auch bei 100 µm – 200 µm (Psammite) liegen kann (Abb. 2-11) [22].

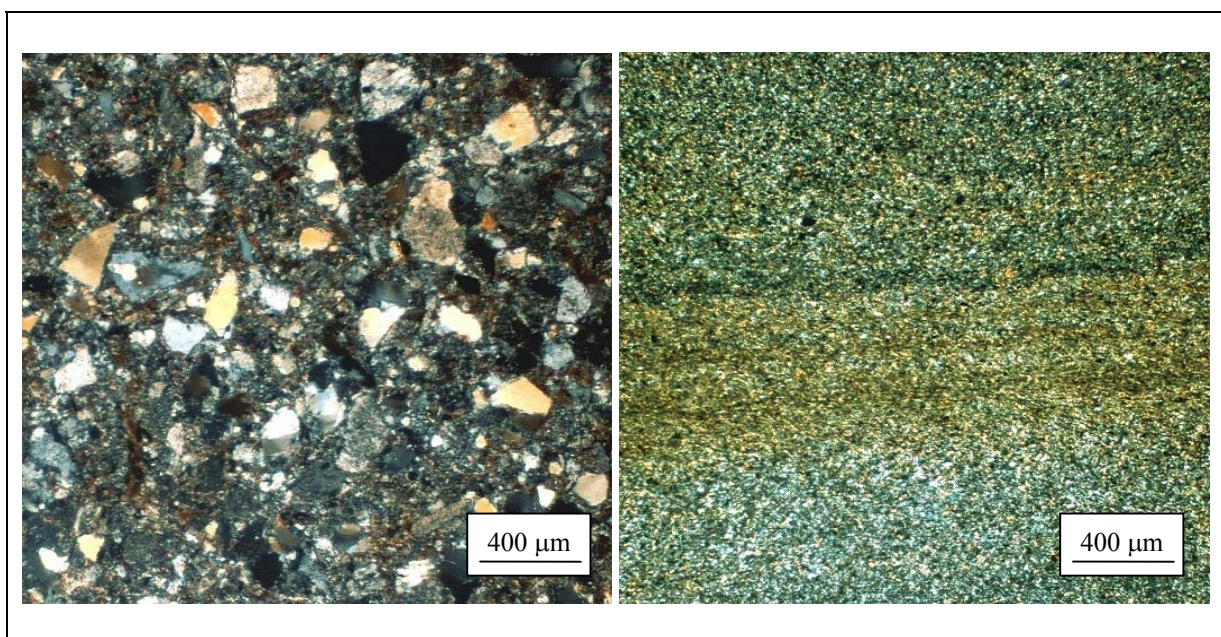


Abb. 2-11: Lichtmikroskopische Dünnschliffaufnahmen einer psammitischen (links) und einer pelitischen (rechts) Grauwacke bei gleichem Maßstab (aus [32])

Als entscheidenden Punkt kann man weiterführend die Tatsache werten, dass in der Grauwacke keine bzw. nur äußerst geringe Mengen an alkalilöslicher amorpher Kieselsäure nachzuweisen sind [28]. Demgegenüber steht jedoch die teilweise erhebliche Schädigung von Bauwerks- wie auch Laborbetonen [8], [20], [23], [28]. Zudem konnte eindeutig belegt werden, dass sich aus Grauwacken im alkalischen Milieu einige weitere Bestandteile, wie Aluminium, Eisen, Magnesium und Kalium, zusätzlich zum SiO₂ herauslösen [24], [26], [29],

[30], [31]. Insofern stellt sich bereits hier die Frage, ob allein eine Reaktion von Kieselsäure mit Alkalien für die Grauwackeschädigung verantwortlich gemacht werden kann und wenn ja, welche der Mineralkomponenten in der Grauwacke – bei Abwesenheit amorpher SiO_2 -Strukturen [32] – reaktiv im Sinne der Freisetzung von Kieselsäure sind?

Es gibt demnach verschiedene Hinweise dafür, dass bei der Grauwackereaktion hinsichtlich des Reaktions- und Schädigungsmechanismus andere Gesetzmäßigkeiten gelten sollten als bei einer herkömmlichen AKR mit opalhaltigen Gesteinskörnungen. Diesbezüglich werden seit Beginn der ersten Schadensfälle auf internationaler Ebene verschiedene Theorien diskutiert, die den Reaktions- und Schädigungsmechanismus der Grauwacken, wie auch vergleichbarer polymineralischer Gesteine, im Beton zu erklären versuchen.

2.2.2.2 Theorien zum Reaktions- und Schädigungsmechanismus

1) Reaktion von Schichtsilicaten

GILLOTT prägte während der 2. ICAAR in Reykjavik 1975 erstmals den bereits erwähnten Begriff der **Alkali-Silicat-Reaktion** als neuen Reaktionstyp einer Alkalireaktion von Gesteinskörnungen [33]. Grund dafür waren Erkenntnisse, die er aus Versuchen an kanadischen Gesteinen erhielt, die als Auslöser einer schädigenden Alkalireaktion im Beton identifiziert werden konnten. Es handelte sich dabei um Grauwacken, Phyllite, Argillite und Quarzite, in denen keine Gehalte an amorpher Kieselsäure in Form von Opal oder Chalcedon nachgewiesen wurden. Im Ergebnis der Untersuchungen wurde ein Mechanismus vorgeschlagen, der auf dem Quellen von bestimmten Tonmineralbestandteilen innerhalb der Gesteinskörner basieren soll. Danach enthielten die verwendeten Gesteine ein Vermiculit-artiges Mineral, das durch den Angriff alkalischer Lösung in kleinsten Zwischenebenen angelöst wird und dann durch Wasseraufnahme quellen kann. Ebenso wurden geringe Gehalte an Smectit – ebenfalls aufgrund eines Quellens durch Wasseraufnahme – für die Schädigung verantwortlich gemacht [18]. Diese Theorie einer völlig neuen Art der Alkalireaktion von Gesteinskörnungen sorgte bis zu Beginn der 90er Jahre für kontroversen Diskussionsstoff und weitere Untersuchungen in diese Richtung.

BLACKWELL und PETTIFER [19] untersuchten Grauwacken britischer Herkunft, die denen in Kanada hinsichtlich ihrer mineralogisch-petrographischen Charakteristika ähnelten und ebenfalls als Auslöser einer schädigenden Alkalireaktion fungierten. Die Theorie einer Alkali-Silicat-Reaktion im Sinne des Quellens von Tonmineralen der Grauwackekörner wurde in

diesem Fall aber widerlegt, da die seinerzeit für die Schädigung verantwortlich gemachten Schichtsilicate in den jetzt untersuchten Varietäten nicht vorhanden waren und auch kein Quellen anderer enthaltener Phyllosilicate nachgewiesen werden konnte.

Eine direkte Prüfung der GILLOTT'schen Theorie führten SHAYAN et al. [34] durch, deren Ergebnisse sie anlässlich der 9. ICAAR in London 1992 veröffentlichten. In die Untersuchungen wurden sowohl Grauwacken einbezogen, die die von GILLOTT dokumentierten quellfähigen Tonminerale enthielten, als auch solche, bei denen diese nicht nachgewiesen werden konnten. Unterschiede im Betonschädigungspotenzial beider Arten konnten jedoch nicht festgestellt werden. Auch die bei der Schädigung gebildeten Reaktionsprodukte glichen sich in ihrer Zusammensetzung und waren denen einer klassischen AKR ähnlich. Folglich wurde hauptsächlich das Herauslösen von Kieselsäure aus den Grauwacken für die Schädigung verantwortlich gemacht. Eine eindeutige Zuordnung dieser zu bestimmten Herkunftsmineralen konnte jedoch nicht vorgenommen werden. Somit konnte auch nicht sicher ausgeschlossen werden, dass ebenfalls bestimmte Feldspäte oder Schichtsilicate durch ihr Auflösungsverhalten einen gewissen Beitrag zusätzlich zur Reaktion der im Gestein enthaltenen amorphen bzw. teilkristallinen Kieselsäurekomponenten leisten. Deshalb wird der kombinierte Begriff einer „**Alkali-Silica/Silicat-Reaktion**“ (engl. „alkali-silica/silicate reaction“ [ASSR]) bei der Beschreibung des Reaktionsmechanismus von Grauwacken sowie anderer alkaliempfindlicher schichtsilicathaltiger Gesteinskörnungen vorgeschlagen. Die Dominanz der klassischen AKR im endgültigen Schädigungsprozess wird jedoch ausdrücklich hervorgehoben.

Untersuchungen, bei denen auf der Suche nach alkaliempfindlichen Komponenten im Grauwackegestein ebenfalls die Schichtsilicate mit berücksichtigt werden, führt man in Deutschland in den letzten Jahren speziell an der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus durch. Anlass dazu ist die bereits erwähnte Tatsache, dass sich aus Grauwacken zusätzlich zur im Vergleich geringen Menge an Kieselsäure auch weitere Bestandteile herauslösen. Es handelt sich dabei um erhöhte Anteile hauptsächlich an Al_2O_3 aber auch Fe_2O_3 , MgO und K_2O . Dies konnte durch Analysen an Bauwerks- sowie Laborbetonen nachgewiesen [24], [26] und mittlerweile durch erste direkte Versuchsmethoden am Gestein bestätigt werden [31]. Dabei ist auffällig, dass zu Beginn der Reaktion einer betonschädigenden Grauwacke scheinbar vorerst keine oder nur geringe Kieselsäurebestandteile, sondern bevorzugt Aluminium und Eisen aus dem Gesteinskorn

freigesetzt werden. HÜNGER et al. [29] ziehen aufgrund dessen in einer Veröffentlichung anlässlich der 14. Internationalen Baustofftagung („ibausil“) in Weimar (2000) die Möglichkeit in Betracht, dass eine Grauwackereaktion im Beton in zwei Stadien ablaufen könnte. In einem ersten Stadium geht die Hydroxidzwischen-schicht des in der Grauwacke enthaltenen Minerals Chlorit in Lösung. Diese besteht offenbar ausschließlich aus Eisen- und Aluminiumhydroxid. Erst in einem zweiten Stadium kommt es dann durch eine weitere Auflösung zur Freisetzung reaktiver Kieselsäurebestandteile aus dem Chloritmineral, welche dann mit den Alkalien des Porenwassers zu quellfähigen Alkalisilicatgelen reagieren können.

Auch im englischen Pendant zur deutschen Alkali-Richtlinie, dem „Digest 330“ [35] (Ausgabe 1999), werden Chlorit bzw. Glimmer in Grauwacken als Bereitsteller alkaliempfindlicher Bestandteile genannt. Dies jedoch in der Weise, als dass nicht diese Bestandteile selbst sondern mikrokristalliner Quarz zwischen diesen Mineralien oder Bereiche mit fehlgeordneten Quarzkristallen die alkalireaktive Komponente bilden sollen.

Auf diese zweite Theorie, bei der ausschließlich (!) Quarzbestandteile als Kieselsäurequelle und somit Auslöser einer Alkalireaktion von Grauwacken und vergleichbaren Gesteinen gelten, soll im nachfolgenden Punkt 2) näher eingegangen werden.

2) Auflösung von Quarzbestandteilen

Die Hypothese, dass eine Alkaliempfindlichkeit polymineralischer Gesteine an deren Gehalt an mikro-/kryptokristallinem bzw. gestresstem Quarz gekoppelt sein könnte, wurde durch die Kanadierin DOLAR-MANTUANI ebenfalls bereits anlässlich der 2. ICAAR in Reykjavik 1975 aufgestellt [33]. Sie schlägt die „undulöse Auslöschung“ (Begriffsdefinition nach Pkt. 2.4.2.1) des Quarzes als ein Kriterium zur Kennzeichnung alkaliempfindlicher Gesteinskörnungen, die keine amorphen Kieselsäurebestandteile aufweisen, vor. Daraufhin wird eine Methode entwickelt, bei der die Messung des Winkels dieser undulösen Auslöschung (UEA) zur Einschätzung des Stresszustandes eines Quarzes herangezogen werden kann [36], [37], [38], [39], [40], [41].

Zur 4. ICAAR in Indiana 1978 publizierten OBERHOLSTER et al. [43] ihre Ergebnisse, die sie an mehreren alkalireaktiven polymineralischen Gesteinen – darunter Grauwacken – aus Südafrika erhielten. Anhand petrographischer Daten wurde ebenfalls gestresster Quarz mit undulöser Auslöschung als potenzielle alkalireaktive Komponente festgestellt [33].

Durch GRATTAN-BELLEW wurde im Zuge von Untersuchungen in diese Richtung 1992 erstmals direkt die Aussage gemacht, dass eine spezielle „Alkali-Silicat-Reaktion“, wie sie von GILLOTT publiziert wurde, völlig spekulativ und nicht existent sei [33]. Als alkalireaktive Komponente polymineralischer Gesteine wird auch hier mikrokristalliner, metamorph beanspruchter Quarz genannt.

Bestätigungen dieser Theorie des Vorhandenseins von mikro-/kryptokristallinen bzw. gestressten Quarzbestandteilen in Grauwacken bzw. vergleichbaren Gesteinskörnungen als Indiz für eine potenzielle Alkaliempfindlichkeit im Beton sind auch aus weiteren Veröffentlichungen, u. a. [19], [42], bekannt.

Auch in Deutschland wird hinsichtlich der Klärung des Reaktions- und Schädigungsmechanismus der Grauwacken diese Herangehensweise aufgegriffen.

FREYBURG [44] hat durch Untersuchungen an Grauwacken festgestellt, dass sie fast immer – unabhängig vom Alter ihrer geologischen Entstehung – ein reaktives Potenzial in Form von mikrokristallinem oder gestresstem Quarz enthalten. Es wird vermutet, dass diese Komponenten sowie eine vorhandene Textur der Grauwacken die Schädigung beeinflussen [6].

SPRUNG und SYLLA [8] nennen in Ausführungen von 1998 als möglichen reaktiven Kieselsäureträger der Grauwacken zunächst ebenfalls den Stressquarz. Weiterführend machen sie das Bilden und Quellen von Alkalisilicatgel, welches durch Eindiffundieren von Alkalihydroxidlösung und die anschließende Reaktion mit Kieselsäure im Korninneren entsteht, für das Spalten der Grauwackekörner verantwortlich. Schon der Druck geringer Mengen an Alkalisilicatgel innerhalb eines Kornes sollte ausreichen, um ein Spalten bzw. Reißen zu bewirken. Jedoch stand bei den ausgewerteten Versuchen eine Vielzahl geschädigter Grauwackekörner einer nur sehr vereinzelter Bildung von Gelen gegenüber. Darüber, ob für deren Bildung tatsächlich der Stressquarz als Kieselsäurequelle fungierte bzw. warum trotz ausbleibender Gelbildung ein Spalten der Gesteine stattfand, konnte letztlich keine Aussage getroffen werden.

Es besteht also hinsichtlich der Fragestellung, welcher detaillierte Mechanismus – von der Auflösung alkaliempfindlicher Bestandteile über die Freisetzung von Kieselsäure bis zum

Effekt des Spaltens der Gesteinskörner – bei der Schädigung grauwarehaltiger Betone abläuft, noch keine einhellige Meinung und weiterer Klärungsbedarf.

2.2.2.3 Einflussgrößen

Die unter Punkt 2.1.3 genannten Einflussgrößen für eine klassische AKR mit Opalsandstein und Flint wirken sich auch auf den Ablauf einer Alkalireaktion von Grauwacken im Beton aus. Analog zum Reaktionsmechanismus sind hier jedoch wieder einige Besonderheiten zu nennen, die für eine Grauwackereaktion als typisch angesehen werden und einmal mehr die Sonderstellung des Gesteins hinsichtlich seiner Alkaliempfindlichkeit und den Möglichkeiten der Überprüfung dieser hervorheben.

- Reaktionsvermögen der Gesteinskörnung

Wie den bisherigen Ausführungen bereits entnommen werden konnte, können in Grauwacken im Gegensatz zu Opalsandstein und Flint keine bzw. nur äußerst geringe Anteile an amorpher Kieselsäure nachgewiesen werden (vgl. auch Tab. 2-1, S. 24). Unter Berücksichtigung dieses Kriteriums müssten Grauwacken generell als alkaliunempfindlich gelten (vgl. auch Pkt. 2.4.2.2) [28]. Unabhängig davon, ob nun enthaltene mikrokristalline und gestresste Quarze oder auch Schichtsilicate die für die Schädigungsreaktion erforderliche reaktive Kieselsäure freisetzen, ist schon theoretisch aufgrund der höheren Kristallinität dieser SiO_2 -Verbindungen grundsätzlich von einer geringeren Auflösungsgeschwindigkeit und folglich langsameren Reaktion mit Alkalihydroxiden auszugehen. Dies spiegelt sich experimentell in der Weise wider, dass mit Grauwacke hergestellte und unter reaktionsfördernden Bedingungen gelagerte Betonprobekörper im Vergleich zu opalsandsteinhaltigen Betonen stets einen verzögerten Dehnungsbeginn aufweisen. Auch die maximale Enddehnung wird bei einigen Proben erst zu späterer Zeit erreicht (Abb. 2-12, S. 24) [8], [23].

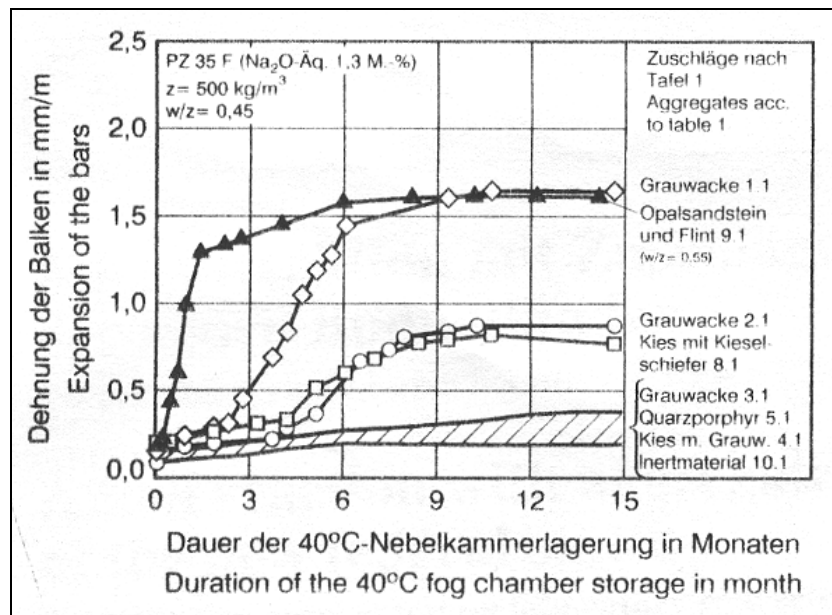


Abb. 2-12: Dehnungsverhalten von Betonen mit präkambrischer Grauwacke im Vergleich zu Betonen mit anderen Gesteinskörnungen (aus [23])

Bemerkenswert ist weiterhin, dass es Grauwackevarietäten – auch innerhalb eines Steinbruches – gibt, die sich in ihrer Alkaliempfindlichkeit stark voneinander unterscheiden [8], [23]. Im Extremfall stehen Grauwacken mit sehr hohem Schädigungspotenzial solchen gegenüber, die nahezu keine Betonschäden verursachen. Ein proportionaler Zusammenhang zwischen dem Lösungspotenzial von Grauwackebestandteilen – also der allgemeinen chemischen Reaktivität – und der Schädigungsintensität des Gesteins im Beton besteht dabei interessanterweise nicht. Es gibt noch nicht einmal einen Zusammenhang zwischen der Menge an alkalilöslicher Kieselsäure und einer beobachteten Schädigung (vgl. Tab. 2-1).

Tab. 2-1: Lösliche Kieselsäure von Grauwacken bzw. Kies mit Opal und Flint und entsprechende Dehnung von Laborbetonen (Daten aus [28])

Nr. der Gesteinskörnung	Gesteinskörnung	lösliches SiO_2 [mmol/l]	Dehnung von Laborbetonen [mm/m]
1.3	Grauwacke	13,6	1,4
1.4		12,6	0,5
1.5		12,1	1,0
1.6		4,4	0,5
9.1	Kies mit Opal und Flint	268-366	1,6

Vielmehr scheint anstatt der Gesamtmenge u. a. der zeitliche Verlauf der Freisetzung löslicher Bestandteile für die Intensität der Schädigungsreaktion maßgebend zu sein, was durch Untersuchungsergebnisse von HÜNGER et al. mehrfach und reproduzierbar bestätigt wird [26], [29], [30], [31].

- Menge und Korngröße der reaktiven Gesteinskörnung

Das Phänomen eines Dehnungspessimums bei von der Korngröße abhängigen Gehalten von reaktivem Gesteinsmaterial im Beton existiert bei den Grauwacken nicht. Mit zunehmendem Anteil Grauwacke einer Korngruppe am Gesamtgehalt der Gesteinskörnung erhöhen sich auch die Dehnungen und Rissbildungen der Betone (vgl. Abb. 2-13) [8], [23].

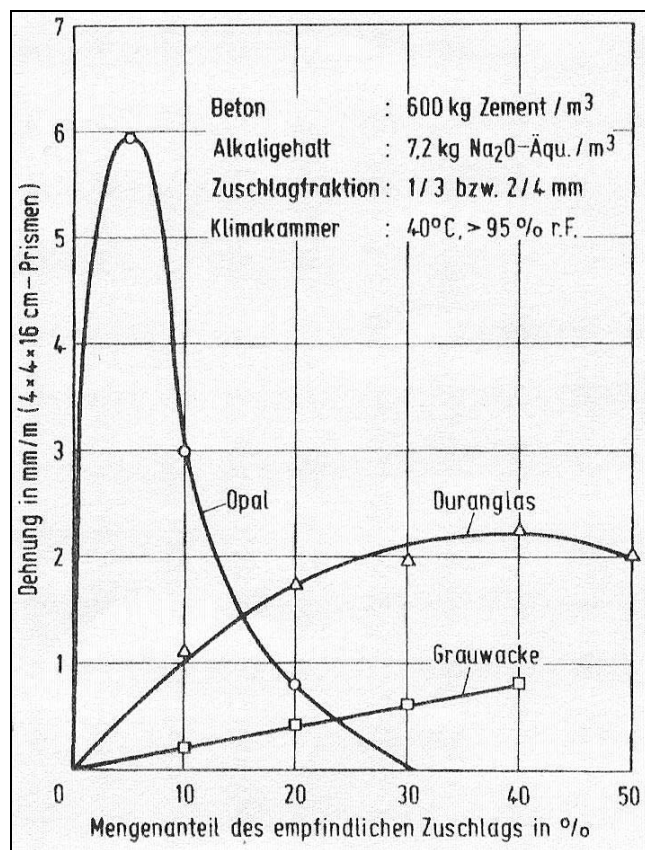


Abb. 2-13: Pessimumverhalten von Opal, Duranglas und Grauwacke (aus [8])

Gleiches gilt, wenn der Gesamtgrauwackegehalt erhöht wird. Die Intensität der Schädigungsreaktionen steigt hier nahezu proportional zur Erhöhung des Grauwackeanteils und erreicht den höchsten Wert bei ausschließlicher Verwendung des Gesteins im Beton. Dabei haben nach SIEBEL und RESCHKE [23] die groben Körnungen (hier Korngruppe 8/16) den größten Anteil an der Schädigung.

- der wirksame Alkaligehalt des Betons

Mit höherem wirksamen Alkaligehalt des Betons nehmen analog zur klassischen AKR auch die Schäden in Form von Dehnungen und Rissbildungen durch Grauwackereaktion zu. Ein linearer Zusammenhang ist hierbei jedoch nicht gegeben [23]. Nach SPRUNG und SYLLA [28] sind ein wirksames Na_2O -Äquivalent von 4 kg/m^3 Beton sowie ein Gehalt von 30% Grauwacke am Gesamtgehalt der Gesteinskörnung die untere Grenze, bei der eine schädigende Alkalireaktion im Beton stattfinden kann. Für weitere untersuchte Gesteine (Phonolith, Quarzporphyr, Kieselschiefer) gelten diese Grenzen analog.

Grauwackehaltige Betonproben, die einer simulierten intensiven Alkalizufuhr von außen ausgesetzt werden, zeigen unabhängig vom Zement- und Alkaligehalt des Betons ebenfalls eine Schädigung. Detailliertere Untersuchungsergebnisse zu diesem Punkt stehen jedoch noch aus [23].

Im Übrigen gelten für den Einfluss des wirksamen Alkaligehaltes allgemein die unter Punkt 2.1.3 gemachten Angaben, die auch für eine klassische AKR zutreffend sind.

- Feuchtigkeitsverhältnisse

Die Notwendigkeit des Vorhandenseins genügender Feuchte für das Ablaufen einer Alkalireaktion sowie die Begründung dessen gilt bei den Grauwacken ebenfalls analog zur klassischen AKR.

- Temperatur

Hinsichtlich des Temperatureinflusses sind durch SIEBEL und RESCHKE [23] neben Untersuchungen bei den für Opalsandstein und Flint pessimalen 40 °C auch Versuche bei 20 °C durchgeführt worden. Kennzeichnend für eine Lagerung von Betonproben bei dieser Temperatur im Gegensatz zu 40 °C sind ein zeitlich verzögerter Dehnungsbeginn (Dehnungsende analog), ein geringerer Dehnungsanstieg sowie ein geringerer Dehnungsendwert. Eine Erniedrigung der Temperatur führt somit zu einer Abschwächung und Verlangsamung der Reaktion.

- weitere Einflussgrößen

Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang der recht große Einfluss der Probekörperabmessungen von Laborbetonen auf die Schädigungsreaktion der Grauwacke. Gemessene Dehnungsendwerte bei Nebelkammerlagerung sind umso höher, je größer das

Volumen der hergestellten Betonproben ist. Der Dehnungsanstieg sowie der zeitliche Dehnungsbeginn sind davon nicht betroffen [23]. Dieses Phänomen kann sich im Extremfall in der Weise auswirken, dass bei Betonbalken (10 cm x 10 cm x 50 cm) überhaupt keine Anteile einer Dehnung durch schädigende Reaktionen gemessen werden, unter gleichen Bedingungen hergestellte und gelagerte voluminösere Würfel (30 cm x 30 cm x 30 cm) jedoch ein deutliches Rissbild aufweisen [9].

2.2.3 Gegenüberstellung Grauwackereaktion – klassische AKR

Die bisherigen Ausführungen spiegeln in kompakter Form den derzeitigen Kenntnisstand über Art, Ablauf und Beeinflussung einer schädigenden AKR von Opalsandstein und Flint einerseits bzw. der Alkalireaktion präkambrischer Grauwacken andererseits wider. In Bezug auf die Prüfung dieser Gesteine hinsichtlich ihrer Alkaliempfindlichkeit ist die Kenntnis dieser Daten unerlässlich und fließt bereits in die bestehenden Richtlinien ein. In Tab. 2-2 (S. 28) sind die diesbezüglich als entscheidend anzusehenden unterschiedlichen Charakteristika beider Schadensreaktionen zusammenfassend und vergleichend dargestellt.

Tab. 2-2: Vergleich typischer Charakteristika der AKR mit Opalsandstein und Flint und der Grauwackereaktion (nach [22])

Merkmal	Alkali-Kieselsäure-Reaktion mit Opalsandstein und Flint	Alkalireaktion präkambrischer Grauwacke
Gestein	mono- bis dimineralisch, einheitliche chemische Zusammensetzung (SiO_2 , CaCO_3); dichtes, homogenes Gefüge; feinkörnig	polymineralisch; inhomogene chemische Zusammensetzung (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Na_2O , K_2O , MgO u. a.); klastisches Gefüge mit homogenen und inhomogenen Bereichen, Texturen, Matrix, Einsprenglingen; mittel- bis feinkörnig
alkalireaktive Komponente	Sicher: amorphes bzw. teilkristallines SiO_2	Vermutung: mikro-/kryptokristalliner, gestresster Quarz und/oder Schichtsilicate
lösliche Bestandteile des Gesteins	nahezu ausschließlich größere Mengen an SiO_2	geringe Mengen an SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, MgO, K_2O u. a.
Reaktionsort	gesamte Oberfläche der Opalsandsteinkörner	bestimmte dünne schichtartige Bereiche des Grauwackekorns
Reaktionsprodukte	amorphes Alkalisilicat-Gel , bestehend aus SiO_2 , Alkalien, CaCO_3 und Ca(OH)_2	partiellkristallines schichtartiges Silicat , bestehend aus SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Alkalien, TiO_2 und Ca(OH)_2 neben geringen Mengen an Alkalisilicat-Gel
Reaktionsfolgen	Quellen des gesamten Opalsandsteinkornes von der Oberfläche aus	Spalten des Grauwackekornes an Gefügebesonderheiten

2.3 Einstufungskriterien deutscher Prüfverfahren

Die geschilderten Unterschiede – vor allem aber die Unkenntnis des/der in den Grauwacken tatsächlich für die Schädigung verantwortlich zu machenden Mineralbestandteils/-teile – machen die differente Vorgehensweise bei der Überprüfung der Alkaliempfindlichkeit dieser Gesteine zur Regelung des Einsatzes in der Betonpraxis notwendig. Diese ist durch die Bestimmung **direkter** (Opalsandstein und Flint) bzw. **indirekter** (präkambrische Grauwacken) **Prüfkriterien** gekennzeichnet.

2.3.1 Beurteilung der Alkaliempfindlichkeit von Gesteinskörnungen mit Opalsandstein und Flint (Deutscher Ausschuss für Stahlbeton – DAfStb, Alkali-Richtlinie, Teil 2)

Seit 1974 regelt die Alkali-Richtlinie des DAfStb [45] in Deutschland den Umgang mit den als alkaliempfindlich identifizierten norddeutschen Opalsandsteinen und Flinten. In der aktuellen Fassung vom Mai 2001 ist in einem separaten Teil 2 die detaillierte Vorgehensweise zur Überprüfung dieser Bestandteile einer Gesteinskörnung beschrieben.

Im Rahmen der Prüfung nach Teil 2 wird für Opalsandstein (einschließlich Kieselkreide) ein sogenannter NaOH-Test durchgeführt. Dabei wird die gewaschene und getrocknete Gesteinskörnung in Prüfkorngruppen $> 1\text{ mm}$ unterteilt (1/2, 2/4, 4/8, 8/16, 16/32 usw.). Anschließend trennt man die Korngruppen $\geq 4/8$ unter petrographischen Gesichtspunkten in eindeutig alkaliunempfindliche Bestandteile, in Flint und in Opalsandstein einschließlich Kieselkreide sowie anderen fraglichen Bestandteilen. Letztere werden dann in 90 °C heißer Natronlauge (10%ig) für 60 min gelagert. Bei den Prüfkorngruppen 1/2 und 2/4 wird dies am gesamten Material mit 4%iger Natronlauge praktiziert. Die Einwirkung der NaOH-Lösung bei hoher Temperatur gewährleistet ein schnelles Auflösen amorpher Kieselsäurestrukturen. Demzufolge können durch diese Reaktion aufgeweichte, zersetzte und zerfallene Gesteinsbestandteile nach der Behandlung aussortiert bzw. abgesiebt werden. Nach wiederholtem Trocknen ergibt sich somit ein Verlust zur Ausgangsmasse, der den Anteil an NaOH-löslichem Opalsandstein inklusive Kieselkreide angibt. Mit Hilfe dieses Messwertes erfolgt eine Einteilung in Alkaliempfindlichkeitsklassen, aus denen erforderliche Maßnahmen hinsichtlich des Einsatzes der Gesteinskörnung im Beton in Abhängigkeit vom Zementgehalt und der Umgebungsbedingungen (Feuchtigkeitsklasse) abgeleitet werden.

Das Bestimmungsverfahren zur Ermittlung des Gehaltes an reaktionsfähigem Flint in der Gesteinskörnung basiert darauf, dass die Alkalireaktionsfähigkeit von Flint im Allgemeinen mit einer geringeren Kornrohichte zunimmt. Die Prüfung erfolgt hier an dem entsprechenden

ausgelesenen Anteil der oben erwähnten Prüfkorngruppen $\geq 4/8$. Die Kornrohddichte wird aus dem Gewicht einer ofentrockenen Flintprobe und ihrem Volumen nach Wassersättigung durch Wägung an Luft und unter Wasser bestimmt. Der Gehalt an reaktionsfähigem Flint kann darauf folgend unter Zuhilfenahme einer Berechnungsformel ermittelt werden und dient wiederum zur Festlegung der Alkaliempfindlichkeitsklasse der Gesteinskörnung.

Die Verfahrensweise des Teiles 2 der Alkali-Richtlinie ist somit dadurch gekennzeichnet, dass anhand unmittelbar am Korn durchgeführter chemischer (Opalsandstein) bzw. physikalischer Prüfmethode (Flint) eine Identifizierung potenziell alkaliempfindlicher Bestandteile einer Gesteinskörnung vorgenommen werden kann. Als direktes, chemisch gewonnenes Kriterium dient beim Opalsandstein der Anteil an NaOH-löslichem Material (amorphe Kieselsäure). Beim Flint ist die Kornrohddichte das physikalische Kriterium.

Erfahrungen aus der Praxis bei Anwendung dieser Prüfkriterien zeigen, dass eine Betonschädigung infolge AKR bei Verwendung von Gesteinskörnungen, die als alkaliunempfindlich eingestuft worden sind, nahezu ausgeschlossen werden kann.

2.3.2 Beurteilung der Alkaliempfindlichkeit von präkambrischer Grauwacke (Deutscher Ausschuss für Stahlbeton – DAfStb, Alkali-Richtlinie, Teil 3)

Die Tatsache, dass bisher – wie in den vorherigen Abschnitten ausführlich beschrieben – bei den Grauwacken weder die alkaliempfindlichen Bestandteile eindeutig identifiziert [8], [23] noch andere unmittelbar am Gestein bestimmbare Kriterien ermittelt werden konnten, die mit Sicherheit eine potenzielle Alkaliempfindlichkeit ausweisen [28], macht die Anwendung eines gesonderten Prüfverfahrens erforderlich. Im Teil 3 der Alkali-Richtlinie ist dieses Verfahren seit 1997 speziell für die präkambrischen Grauwacken der Lausitz festgelegt. Die Einstufung der Grauwacken in Alkaliempfindlichkeitsklassen erfolgt dabei praxisnah mit Hilfe eines Betonversuches. Es werden drei Balken mit den Abmessungen 10 cm x 10 cm x 50 cm und ein Würfel der Kantenlänge 30 cm hergestellt. Als Gesteinskörnungen werden die zu prüfende Grauwacke (Korngruppe 2/8: 40 Vol.-%; Korngruppe 8/16: 30 Vol.-%) und inerter Natursand (Korngruppe 0/2: 30 Vol.-%) eingesetzt. Durch die Verwendung eines alkalireichen Zementes CEM I 32,5 R (Na_2O -Äquivalent: $[1,3 \pm 0,1]$ M.-%; Gehalt 400 kg/m³ Beton) bei einem Wasserzementwert von $w/z = 0,45$ wird ein hoch alkalisches Milieu im Beton gewährleistet. Zur Beschleunigung der Reaktion werden die Probekörper in einer Nebelkammer bei (40 ± 2) °C und mindestens 99% relativer Luftfeuchte gelagert. An den

Balken erfolgt im Abstand von 1, 7, 28 Tagen und dann monatlich eine Messung der Längenänderung. Der Würfel wird auf eventuelle Rissbildungen untersucht. Die Grauwacke gilt als alkaliempfindlich (Alkaliempfindlichkeitsklasse E III-G¹), wenn während der neunmonatigen Nebelkammerlagerung Dehnungen $> 0,6$ mm/m an den Balken oder Risse $\geq 0,2$ mm Breite am Würfel auftreten. Werden diese Grenzwerte nicht erreicht (Rissbreite) bzw. überschritten (Dehnung), ist die Alkaliempfindlichkeitsklasse E I-G² verbindlich.

Maßgebliche Kriterien für die Alkaliempfindlichkeitseinstufung der Grauwacken sind demnach indirekte Messwerte, die nicht unmittelbar am Gestein, sondern nur durch relativ aufwendige Versuche an Laborbetonen gewonnen werden können.

Der größte Nachteil dieser Vorgehensweise liegt dabei nicht nur allein in der Tatsache, dass lediglich mittels indirekter Kennwerte eine Einstufung vorgenommen werden kann. Für die Praxis von entscheidender Bedeutung der lange Prüfzeitraum, der bis zu neun Monate in Anspruch nehmen kann. Kein Steinbruchbetreiber kann das zur Prüfung entnommene Material wirtschaftlich vertretbar so lange vorlagern, um es nach einer eventuellen Einstufung als alkaliunempfindlich (E I-G) uneingeschränkt zur Betonherstellung zur Verfügung zu stellen. Gleichmaßen besteht – aufgrund der bereits erwähnten Variabilität der Alkaliempfindlichkeiten innerhalb eines Steinbruchs – zu jeder Zeit die Gefahr, dass sich die Eigenschaften des Materials in Abbaurichtung ändern und trotz positiver Einstufung bis zur folgenden Prüfung wieder betonschädigende Körnungen verarbeitet werden.

Diese Problematik erkennend, wird in den Erläuterungen zur aktuellen Alkali-Richtlinie (Ausgabe Mai 2001) [45] die Aussage gemacht:

[Zitat]

„Trotz intensiver Forschung ist es bisher nicht gelungen, durch direkte Prüfungen (mineralogische, chemische oder physikalische) die alkaliempfindlichen präkambrischen Grauwacken zu kennzeichnen, die möglicherweise zu einer schädigenden Alkalireaktion führen. Es musste deshalb eine relativ aufwendige Betonprüfung gewählt werden ... Es wäre häufig zweckmäßig, wenn man in einem Vorversuch durch ein Schnellverfahren die Alkaliempfindlichkeit von Zuschlägen bestimmen könnte. Die Untersuchungen hierzu sind

¹ steht nach [45] für: bedenklich hinsichtlich Alkalireaktion durch präkambrische Grauwacke

² steht nach [45] für: unbedenklich hinsichtlich Alkalireaktion durch präkambrische Grauwacke

bisher noch nicht weit genug vorangekommen, um ein solches Verfahren zum derzeitigen Zeitpunkt festzulegen.“

Die in diesem Zitat angesprochenen Untersuchungen sowie weitere aus der Literatur bekannte Schnellprüfverfahren für die Alkaliempfindlichkeit von Gesteinskörnungen und deren Anwendungsmöglichkeiten und Grenzen hinsichtlich der Übertragung auf die Grauwacken sollen im Folgenden näher erläutert werden.

2.4 Anwendung alternativer Schnellprüfverfahren

Die Herangehensweise, die bei der Entwicklung eines Schnellverfahrens zur Überprüfung der Alkaliempfindlichkeit von Grauwacken bisher national fast ausschließlich gewählt wurde, ist – wie bereits angedeutet – durch den Versuch gekennzeichnet, international angewandte Prüfverfahren auf die Grauwackeproblematik zu übertragen. Einerseits wird der o. g. Hinweis aus der Alkali-Richtlinie aufgegriffen, indem Möglichkeiten gesucht werden, mittels bekannter direkter, meist chemischer und mineralogischer Methoden unmittelbar am Gestein Aussagen zum Betonschädigungspotenzial treffen zu können. Meistens sollen jedoch wiederum indirekt gewonnene Messwerte (meist Dehnungen) an unter relativ scharfen Bedingungen gelagerten Beton- bzw. Mörtelprüfkörpern schnellere Erkenntnisse zur potenziellen Alkaliempfindlichkeit des Materials liefern.

2.4.1 Indirekte Prüfmethoden

Die auf internationaler Ebene gebräuchlichste Vorgehensweise, Gesteinskörnungen ohne nachweisbare Mengen an reaktiver Kieselsäure in ihrer Alkaliempfindlichkeit kurzfristig zu beurteilen, ist, deren Reaktionspotenzial anhand von Dehnungsmessungen an Mörtelprüfkörpern unter reaktionsbeschleunigenden Bedingungen zu bestimmen. Eine Auswahl von in diesem Zusammenhang häufig genannten Testverfahren [33], [46], [47] ist in Tab. 2-3 (S. 33) zusammengestellt.

Dabei sind beispielsweise die Dänische Salz-Methode [50] und die Duncan-Methode [15] hinsichtlich der Möglichkeit einer kurzfristigen Beurteilung präkambrischer Grauwacken nur von untergeordneter Bedeutung. Der Versuch einer Anpassung dieser Verfahren auf das nationale Grauwackeproblem hat bisher nicht stattgefunden und scheint auch wenig sinnvoll,

da die Prüfdauer mit 3-6 Monaten immer noch eindeutig zu lang ist und in diesem Sinne kaum von einem Schnellprüfverfahren gesprochen werden kann.

Tab. 2-3: Auswahl indirekter Testmethoden zur kurzfristigen Überprüfung der Alkalireaktivität von Gesteinskörnungen

Indirekte Testmethoden (Mörtelprismen)	Probekörper	Lagerungsbedingungen	Prüfkriterium	Prüfdauer
NBRI-Testmethode [48]	2,5 cm x 2,5 cm x 25 cm	1 m NaOH, 80 °C	Dehnung	10 Tage
RILEM-Test [49]	4 cm x 4 cm x 16 cm	1 m NaOH, 80 °C	Dehnung	14 Tage
Dänische Salz-Methode [50]	4 cm x 4 cm x 16 cm	gesättigte NaCl-Lösung, 50 °C	Dehnung	3-6 Monate
Duncan Methode [15]	2,5 cm x 2,5 cm x 25 cm	100% relative Luftfeuchte, 64 °C	Dehnung	4 Monate
(Autoklav)				
Japanische Schnelltests u. a. [51], [52]	4 cm x 4 cm x 16 cm	120 °C H ₂ O, 4-5 h; 110 °C H ₂ O, 2 h	Dehnung; Rissbildung, Ultraschall, dyn. E-Modul	2-3 Tage; 3-4 Tage
Chinesischer Autoklav-Test [53]	1 cm x 1 cm x 4 cm	10%ige Kalilauge, 150 °C, 6 h; 100 °C, 4 h	Dehnung	2 Tage

Die in Tab. 2-3 ebenfalls aufgeführten und von Japan und China in den letzten Jahren vorgeschlagenen Mörteltests unter Druckeinfluss im Autoklaven (u. a. [51], [52], [53], weitere [46]) sind bisher in Deutschland ebenfalls nicht auf die Grauwacken angewandt worden. Die Prüfdauer ist bei diesen Verfahren mit bis zu 4 Tagen zwar sehr kurz und hinsichtlich der Ergebnisse auch als recht zuverlässig einzuschätzen, jedoch ist eine solche Prüfung im Autoklaven mit einem hohen Apparatur- und Kostenaufwand verbunden [54]. Außerdem bewegt man sich durch die extremen Prüfbedingungen (bis 150 °C, Druck) hier weit von den realen Bedingungen im Beton entfernt.

Als international angewandtes schnellstes und sicherstes indirektes Verfahren hat sich der von OBERHOLSTER und DAVIES [48] entwickelte südafrikanische NBRI-Test bewährt (Tab. 2-3, S. 33, oben). Dieser bezieht sich in der Probenherstellung auf die amerikanische Norm ASTM C 227 [55], indem Prüfkörper gleicher Zusammensetzung (Gesteinskörnung der Korngruppe 0,15/4,75) und Abmessungen (2,5 cm x 2,5 cm x 25 cm) verwendet werden. Die Lagerung derer erfolgt jedoch nicht unter Nebelkammerbedingungen bei 38 °C, da die daraus resultierende Prüfdauer bei bestimmten langsam reagierenden Gesteinen bis zu 12 Monate betragen kann [56]. Die Beschleunigung der Reaktion und somit die Verkürzung der Prüfdauer wird beim NBRI-Testverfahren dadurch gewährleistet, dass die Proben unter aggressiveren Bedingungen in 1 m NaOH-Lösung sowie bei höherer Temperatur (80 °C) gelagert werden. Es werden täglich Dehnungen gemessen, wobei nach [48] als Kriterium der Alkaliempfindlichkeit der Gesteinskörnung eine Dehngrenze von 1 mm/m nach zehn Tagen festgelegt wurde. Die recht hohe Zuverlässigkeit dieses Verfahrens konnte allgemein sowie auch gegenüber beispielsweise den japanischen bzw. chinesischen Schnelltests im Autoklaven im direkten Vergleich bestätigt werden [57], [58]. Mittlerweile wurde das NBRI-Testverfahren u. a. in Italien, Frankreich, Norwegen, Kanada und den USA (ASTM C 1260) unter Berücksichtigung einiger Modifikationen bei der Versuchsdurchführung übernommen.

Auch der RILEM-Test für beschleunigte Versuche [49] – ebenfalls in Tab. 2-3 (S. 33) aufgeführt – geht aus dem NBRI-Test hervor. Hier wurden vor allem Änderungen an der Rezeptur der Mörtelprismen (z. B. w/z-Wert, Alkaligehalt des Zementes) sowie an der Prüfdauer (14 statt 10 Tage) vorgenommen.

Untersuchungen zur Eignung eines aus NBRI- und RILEM-Test kombinierten Schnellprüfverfahrens auf deutsche Gesteinsvorkommen führten FRANKE et al. [59] durch. Unter anderem gehörten Grauwacken aus der Lausitz und dem Harz sowie Opalsandstein und Granit zu den geprüften Gesteinen. Die Vorgaben der internationalen Schnelltests in Bezug auf die Sieblinie sowie die Probekörperabmessungen wurden den deutschen Verhältnissen angepasst. So kam eine Gesteinskörnung der Korngruppe 0,125/4 zum Einsatz. Als Prüfkörper dienten die nach DIN EN 196-1 (Bestimmung der Normfestigkeit von Zementen) üblichen 4 cm x 4 cm x 16 cm Mörtelprismen. Im Ergebnis der Untersuchungen konnte festgestellt werden, dass es prinzipiell möglich ist, anhand dieses Mörtelprismenschnelltests Grauwacken auf ihre Alkaliempfindlichkeit hin einzuschätzen. Es existieren deutliche Unterschiede im Dehnungsverhalten verschiedener Varietäten. Die Festlegung der Prüfdauer,

nach der die Proben in ihren Dehnungswerten den Grenzwert von 1 mm/m überschreiten müssen, um als potenziell alkaliempfindlich eingestuft zu werden, ist allerdings problematisch. Hier werden je nach internationaler Prüfvorschrift verschiedene Zeitgrenzen (10-16 Tage) zugrundegelegt. Währenddessen alle Proben nach 10 Tagen Prüfdauer (Zeitgrenze nach NBRI) noch unter der Dehngrenze von 1 mm/m liegen, übersteigen einige Sorten nach 14 Tagen (Zeitgrenze nach RILEM) diesen Wert (Abb. 2-14).

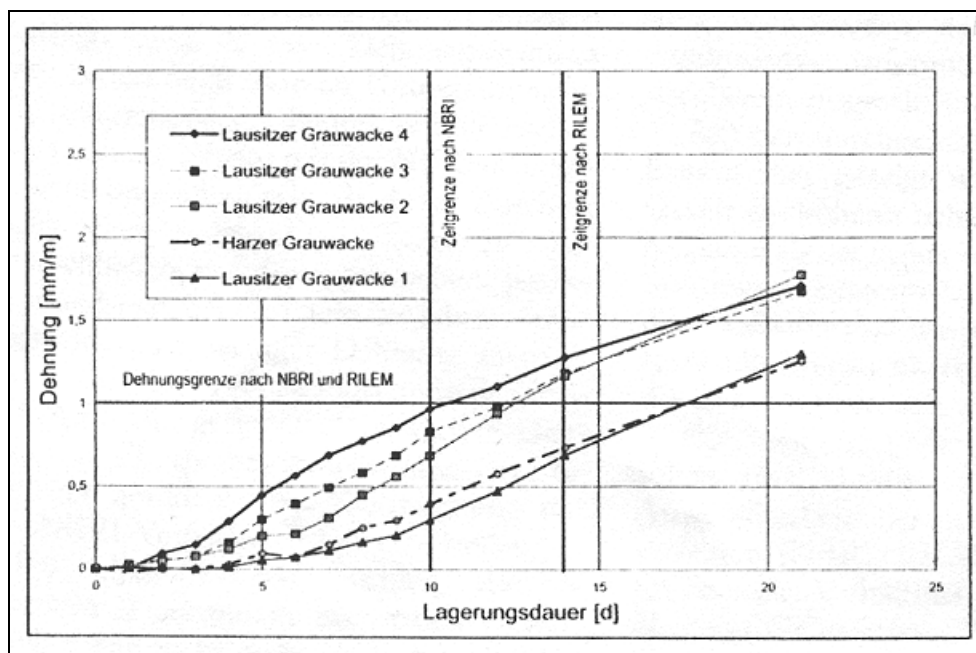


Abb. 2-14: Dehnungen von grauwankehaltigen Mörteln nach NBRI/RILEM (aus [59])

Aufgrund fehlender Erkenntnisse aus vergleichenden Betonversuchen, die das Schädigungspotenzial der Proben unter praxisrelevanten Lösungs- und Reaktionsbedingungen beschreiben, konnte innerhalb dieser Versuchsreihe letztlich kein maßgeblicher Zeitwert für eine sichere Einstufung der Grauwancken definiert werden. Jedoch wird anhand aktueller Forschungsergebnisse von gleicher Stelle [60] berichtet, dass es durch weitere Modifikationen an der Rezeptur der Probekörper mittlerweile gelungen ist, diese gesicherte Beurteilung nach 14 Tagen Prüfdauer in Analogie zu Ergebnissen aus Betonversuchen vorzunehmen. Nach [61] wird deshalb im DAfStb derzeit die Möglichkeit diskutiert, dieses angepasste Verfahren bei den präkambrischen Grauwancken als Schnelltest bzw. „Vorprüfung“ der Prüfung nach Alkali-Richtlinie Teil 3 des DAfStb voranzustellen. Der Fundus der beprobten Gesteine soll jedoch noch wesentlich erweitert werden, um diese Vorgehensweise in ihrer Zuverlässigkeit abzusichern.

Eine kurzfristige Beurteilung der Alkaliempfindlichkeit von Grauwacken anhand indirekter Kennwerte erscheint also auf empirischem Wege langfristig durchaus möglich. Dabei ist und bleibt jedoch die Dehnung das maßgebliche Kriterium. Welche Vorgänge während der Einwirkung des alkalischen Milieus am bzw. im Grauwackekorn ablaufen und die unterschiedliche Alkaliempfindlichkeit erklären, bleibt dabei vollkommen unberücksichtigt.

Letztlich kann aber als sicher angenommen werden, dass unterschiedliche Empfindlichkeitspotenziale mit Unterschieden am Gesteinskorn selbst einhergehen müssen. Folglich können nur charakteristische Eigenschaften der Grauwacke selbst für das Schädigungsverhalten der Gesteinskörnung im Beton verantwortlich sein. Somit sollte es also auch möglich sein, anhand direkter Prüfmethoden unmittelbar am Gestein Merkmale zu identifizieren, die für eine potenzielle Alkaliempfindlichkeit sprechen.

In Analogie zu den Mörteltests wird auch hier versucht, diese Zielstellung durch das Übertragen international üblicher Verfahren auf die Grauwacken zu erreichen.

2.4.2 Direkte Prüfmethoden

In Tab. 2-4 (S. 37) sind die am häufigsten genannten internationalen direkten Schnellverfahren zur Überprüfung der Alkalireaktivität von Gesteinskörnungen zusammengestellt [33], [46], [47], [62], [63].

Dabei kann eine Unterteilung in mineralogische bzw. chemisch-physikalische Methoden wie folgt vorgenommen werden.

2.4.2.1 Mineralogische Verfahren

Stressquarze sind in Dünnschliffpräparaten unter polarisiertem Licht bei gekreuzten Polarisatoren durch die optisch unterschiedliche Erscheinung gegeneinander leicht verdrehter submikroskopischer Teilchen bzw. Splitter, d. h. ihrer „undulösen Auslöschung“, zu erkennen [5]. Die durch DOLAR-MANTUANI [36] entwickelte petrographische Methode zur Messung des Winkels dieser undulösen Auslöschung (UEA) wurde mit dem Aufkommen der Meinung, dass mikro-/kryptokristalliner und gestresster Quarz die alkalireaktive Komponente in Grauwacken sowie vergleichbaren Gesteinen ist, lange Zeit diskutiert [33]. Mit der genannten Methode soll es möglich sein, den Stresszustand des Quarzes im Gestein auch quantitativ zu bestimmen. Die Zuverlässigkeit des Verfahrens wird jedoch durch Untersuchungen von verschiedener Stelle angezweifelt. Einerseits ist die Auswertung der Auslöschungsbilder mit einer relativ hohen subjektiven Fehlerquote verbunden [37], was u. a. auf schwer zu

differenzierende Übergänge zwischen verschiedenen Auslöschungsvarianten zurückzuführen ist [6]. Andererseits wurde nachgewiesen, dass der Stresszustand nicht unbedingt mit der Löslichkeit in Zusammenhang zu bringen ist [38] und nicht jeder undulös ausgelöschte Quarz als potenziell alkalireaktiv gelten muss. Gerade der letzte Punkt stellt das Kriterium „Stressquarz“ und somit das Verfahren allgemein in Frage. Durch Ausführungen von GRATTAN-BELLEW [41] werden diese Bedenken gestützt. Zur Klärung der Rolle und des Nachweises von Stressquarz als alkalireaktive Komponente in präkambrischen Grauwacken sind deshalb noch weitere Untersuchungen notwendig und dauern gegenwärtig an [6].

Tab. 2-4: Auswahl direkter Testmethoden zur Überprüfung der Alkalireaktivität von Gesteinskörnungen

Direkte Testmethoden (mineralogisch)	Probe	Lagerungsbedingungen	Prüfkriterium	Prüfdauer
UEA-Methode [36]	Dünnschliff	--	Winkel der undulösen Auslöschung des Quarzes (UEA)	1-2 Tage
(chemisch, physikal.)				
ASTM C 289 [64]	Korngruppe 0,15/0,3; 25 g	1 m NaOH, 80 °C, 24 h	lösliche Kieselsäure, Alkalitätsabnahme	3-4 Tage
Gel Pat Test [65]	Gesteinskörner in Zement eingebettet	0,5 m NaOH und KOH, ≥ 20 °C	qualitative Gelbildung	max. 28 Tage
Osmotic Cell Test [66]	Korngruppe 0,15/0,3; 10 g-20 g	1 m NaOH	Flüssigkeitsverbrauch durch Reaktion der Kieselsäure	max. 14 Tage
Chemical shrinkage method (Konometerverfahren) [67]	Korngruppe 0,3/4; 25 g	10 m NaOH, 50 °C	chemisches Schwinden	20 h

Letztlich ebenso erfolglos sind im Rahmen der Alkaliempfindlichkeitsbeurteilung von Grauwacken bisher in Tab. 2-4 nicht explizit aufgeführte übliche mineralogische Methoden, wie die Bestimmung des Phasenbestandes mittels Röntgenpulverdiffraktometrie oder die

Begutachtung von Gefügemerkmalen unter dem Mikroskop, geblieben. In [28] wurden solche Versuche an mehreren Grauwackevarietäten geführt, in deren Ergebnis große Schwankungsbreiten hinsichtlich der mineralogischen Zusammensetzung sowie der Mineralkorngrößen und deren Verteilung im Gefüge zu verzeichnen waren. Parallelen zur Alkaliempfindlichkeit konnten unter Zuhilfenahme dieser Merkmale jedoch nicht gezogen werden.

2.4.2.2 Chemische und physikalische Verfahren

Bei der in Tab. 2-4 (S. 37) aufgeführten amerikanischen Norm ASTM C 289 [64] handelt es sich um eine Standardmethode, nach der die im Gestein befindliche alkalireaktive Kieselsäure auf chemischem Wege bestimmt werden kann. Das Verfahren zeichnet sich durch eine einfache Vorgehensweise aus, die innerhalb sehr kurzer Zeit (3-4 Tage) Ergebnisse liefert. Es wird eine repräsentative Gesteinsprobe von 25 g der Korngruppe 0,15/0,3 in 25 ml einmolarer Natronlauge (80 °C) für 24 h gelagert. Anschließend wird die Lösung filtriert und analytisch auf den gelösten SiO_2 -Gehalt untersucht. Gleichzeitig erfolgt eine Überprüfung der Verringerung des Alkaligehaltes der Lösung. Anhand dieser Kriterien kann eine Beurteilung des geprüften Gesteins hinsichtlich seiner Alkaliempfindlichkeit erfolgen. Durch SPRUNG und SYLLA [28] wurde diese Methode im Rahmen erster direkter Prüfungen an präkambrischen Grauwacken der Lausitz getestet. Nach Auswertung der Ergebnisse konnte eine eindeutige Schlussfolgerung gezogen werden, die die bisher dargelegten Erkenntnisse zum Reaktionsverhalten des Gesteins eindrucksvoll bestätigt:

Durch eine ausschließliche Bestimmung ihres Gehaltes an löslicher Kieselsäure können präkambrische Grauwacken hinsichtlich einer potenziellen Alkaliempfindlichkeit im Beton nicht beurteilt werden.

Kennzeichnend dafür waren die wieder nur geringen nachzuweisenden Mengen an SiO_2 in der Lösung (vgl. auch Tab. 2-1, S. 24), wonach eine generelle Einstufung aller verwendeten Gesteinsproben als potenziell nicht alkaliempfindlich erfolgen müsste. Nach [20] sowie eigenen Untersuchungen verursachten selbige Grauwackevarietäten jedoch teilweise beträchtliche Dehnungen sowie Rissbildungen an Beton- und Mörtelprüfkörpern. Das Verfahren nach ASTM C 289 – und somit die Beurteilung des Schädigungspotenzials anhand des Kriteriums der löslichen Kieselsäure – liefert folglich bei den Grauwacken falsche Ergebnisse. Durch Untersuchungen von anderer Stelle wird dieser Befund bestätigt [68].

Eine weitere Möglichkeit zur Beurteilung des Alkaliempfindlichkeitspotenzials von Gesteinskörnungen stellt der britische Gel Pat Test dar [65]. Die Proben werden hier in Zement eingebettet und in alkalischer Lösung gelagert. In regelmäßigen Abständen wird die Probe dann mikroskopisch auf die Bildung von Alkali-Kieselsäure-Gel untersucht. Zur schnellen Bildung des Gels ist jedoch wieder das Vorhandensein entsprechender Mengen an löslichem SiO_2 als reaktive Komponente im Gestein vorauszusetzen. Somit ist auch diese Methode auf opalsandstein- und flinthaltige Gesteinskörnungen zugeschnitten und deren Anwendung auf die Grauwacken nicht empfehlenswert.

Der Osmotic Cell Test nach [66] bedient sich eines etwas aufwendigeren apparativen Aufbaus. Das Gestein lagert hierbei in einer Kammer mit Natronlauge, die durch eine Zementleimmembran mit einer weiteren mit NaOH-Lösung gefüllten Kammer verbunden ist. Nach Einsetzen einer Alkalireaktion des Gesteins fließt die Lösung aus der Ausgleichskammer durch die Zementleimmembran in die Reaktionskammer. Die Flüssigkeitsstände in jeweiligen mit den Kammern verbundenen vertikalen Kapillarröhrchen zeigen diesen Effekt an. Sehr reaktive Gesteine erzeugen einen hohen Durchfluss im Gegensatz zu weniger empfindlichem Material. Es gilt demnach der Grundsatz, dass die Prüfung umso länger dauert, je weniger reaktive Kieselsäure im Gestein für eine Reaktion zur Verfügung steht. Das also auch hierbei zugrunde gelegte Kriterium der löslichen Kieselsäure ist im Hinblick auf eine sichere Beurteilung der Grauwacken demnach wenig erfolgversprechend. Demzufolge sind deutschlandweit bezüglich dieses Tests auch noch keine Versuche unternommen worden.

Mit dem Konometerverfahren nach KNUDSEN [67] soll es ebenfalls möglich sein, an dafür geeigneten Proben Aussagen zur chemischen Reaktivität sowie auch zum physikalisch bedingten Quellverhalten treffen zu können. Für die Grauwacken stellte sich jedoch dieses Verfahren nachweislich als nicht anwendbar und zu unempfindlich heraus [28].

Neue Wege hinsichtlich einer direkten Beurteilung der Alkalireaktivität von Gesteinskörnungen allgemein bestreiten in Deutschland lediglich WIEKER et al. [9] (in Tab. 2-4, S. 37 nicht explizit aufgeführt). Es werden Tabletten aus einem Gemisch von $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ und den zu prüfenden Gesteinsproben gepresst und über Schwefelsäure gelagert. Durch eine Messung des Quellens dieser Tabletten sollen innerhalb weniger Tage Abschätzungen zur Alkalireaktivität der Proben getroffen werden können. In ersten Tastversuchen unter

Verwendung präkambrischer Grauwacken als zu prüfende Komponente konnten die im Beton nachgewiesenen Reaktionspotenziale jedoch mit dieser Methode nicht reproduziert werden.³

2.5 Kritische Wertung und Schlussfolgerungen für die Arbeitsstrategie

Grundsätzlich bleibt also festzustellen, dass ein Nachweis der Alkaliempfindlichkeit präkambrischer Grauwacken unmittelbar am Gestein durch die Kriterien bisher existierender mineralogischer, chemischer oder physikalischer Prüfmethoden definitiv nicht erbracht werden kann [28]. Die Gründe dafür sind:

1. In mineralogisch-petrographischer Hinsicht wird bisher fast ausschließlich der mikrokristalline und gestresste Quarz als maßgebliches Kriterium für die Alkaliempfindlichkeit einer Grauwacke betrachtet. Dies geschieht, obwohl eine Beteiligung auch anderer in der Grauwacke vorkommender Mineralbestandteile an der Schädigungsreaktion nicht ausgeschlossen werden kann [34], [29]. Somit bleibt deren eventuelle Bedeutung für eine korrekte Beurteilung der potenziellen Empfindlichkeit des Gesteins bisher vollkommen unberücksichtigt.
2. Der Erfolg der angeführten chemischen Tests ist grundsätzlich von einer relativ hohen Lösungsrate der SiO_2 -Bestandteile des Gesteins im alkalischen Milieu abhängig. Bei den Grauwacken ist diese Voraussetzung im Gegensatz zu Opalsandstein oder Flint nachweisbar nicht gegeben.
3. Neben SiO_2 werden weitere Bestandteile aus Grauwacken in die alkalische Lösung abgegeben, was sich maßgeblich auf das Betonschädigungsverhalten des Gesteins auswirken kann. Die Beachtung dieses zusätzlichen chemischen Aspektes wurde bisher ebenfalls nur ungenügend berücksichtigt und sollte hinsichtlich der direkten Kriterienfindung für eine zuverlässige Beurteilung der Alkaliempfindlichkeit von Grauwacken unbedingt gewährleistet werden.

Als Schlussfolgerung für die Abarbeitung der Zielstellung dieser Arbeit – die Ermittlung wahrscheinlich spezieller direkter chemischer Kriterien, die bei den Grauwacken auf ein Schädigungspotenzial infolge Alkalireaktion im Beton hindeuten – wird deshalb eine

³ persönliche Information von Prof. Dr. W. Wieker, WITEGA Angewandte Werkstoff-Forschung gGmbH Adlershof

Verfahrensweise bzw. Arbeitsstrategie gewählt, die nicht auf einer einfachen Übertragung bestehender Prüfmethoden für Opalsandstein und Flint basiert, sondern die unter Pkt. 1 aufgeworfenen Fragen sukzessive zu klären versucht.

3 Untersuchungen an grauackehaltigen Betonen

3.1 Prüfung nach Teil 3 der Alkali-Richtlinie des DAfStb

Im ersten Schritt der Untersuchungen wird eine Alkaliempfindlichkeitseinstufung von Grauackeproben unter Berücksichtigung der in Deutschland derzeit gültigen Vorschrift – der Alkali-Richtlinie des DAfStb (Teil 3) – vorgenommen. Mit Hilfe dieser Einstufung soll die Möglichkeit geschaffen werden, für die weiteren Untersuchungen exemplarisch Grauackesorten auszuwählen, die die jeweiligen Extreme einer möglichen Alkaliempfindlichkeit (nicht/kaum bzw. sehr hoch alkaliempfindlich) vertreten.

3.1.1 Probeentnahme, Prüfverfahren

Für die durchzuführenden Untersuchungen wurden präkambrische Grauacke aus dem seit mehreren Jahren nicht bewirtschafteten Steinbruch Halbach bei Bernbruch verwendet. Grundlage für die erfolgreiche Bearbeitung des Themas ist eine daraus resultierende annähernd gleichbleibende Qualität der aus den verschiedenen Bereichen dieser Lagerstätte entnommenen Grauackeproben. Dies kann in der Weise als erfüllt betrachtet werden, als dass die nach jeder Probeentnahme durchgeführten Dehnungsmessungen größtenteils die gleichen Messergebnisse hinsichtlich der Längenänderung erbringen.

Die geographische Lage des Steinbruches ist der Abb. 3-1 zu entnehmen.

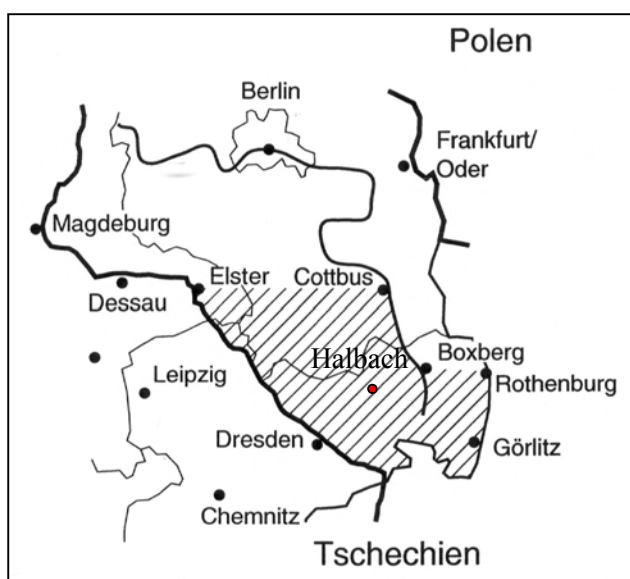


Abb. 3-1: Lage des Steinbruches Halbach bei Bernbruch (nach [45])

Es wurden insgesamt sechs Entnahmebereiche definiert, wobei für einige Proben bereits erste Informationen hinsichtlich der Alkaliempfindlichkeitseigenschaften des Gesteins aus früheren Untersuchungen vorlagen [26], [29], [30]. Die den Entnahmestellen zugewiesenen Probenbezeichnungen sind aus Abb. 3-2 ersichtlich.

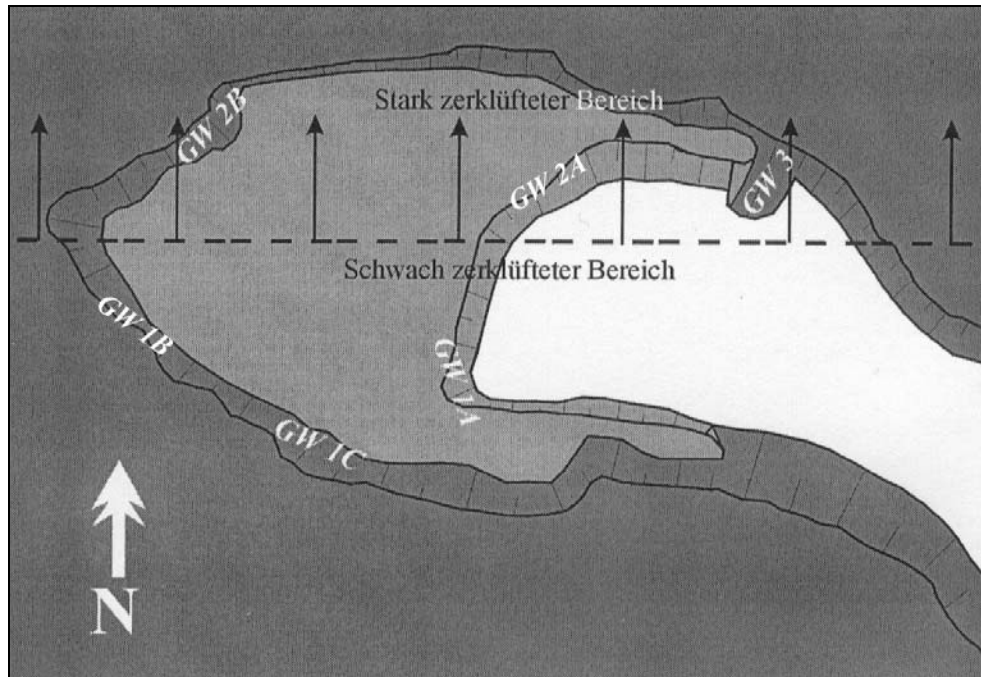


Abb. 3-2: Steinbruch Halbach (nach [69]) mit Entnahmestellen und Probenbezeichnungen

Die Überprüfung der Alkaliempfindlichkeit der Proben erfolgte für alle sechs Grauackevarietäten in vereinfachter Weise nach Teil 3 der aktuellen Alkali-Richtlinie des DAfStb [45].

Dazu wurden die im Steinbruch eingesammelten Handstücke in einem Backenbrecher zerkleinert und anschließend in die benötigten Körnungen abgesiebt. Gemäß den Vorgaben der Alkali-Richtlinie ist ein Grauackeanteil von 70 Vol.-% der Korngruppe 2/16 nach Tab. 3-1 am Gesamtkorngemisch eingesetzt worden.

Tab. 3-1: Korngruppen und deren Anteil am Gesamtkorngemisch (nach [45], Teil 3)

Korngruppe [mm]	Anteil [Vol.-%]	
	Natursand (inert)	Grauacke, präkambrisch
0/2	30	-
2/8	-	40
8/16	-	30

Bei der Betonrezeptur wurden weiterhin berücksichtigt:

Zement: CEM I 32,5 R; Na₂O-Äquivalent: 0,85 M.-%
 (Einstellung eines Na₂O-Äquivalents von 1,20 M.-% durch Zugabe von Na₂SO₄ · 10 H₂O und KOH im Anmachwasser)
 Zementgehalt: $z = 400 \text{ kg/m}^3 \text{ Beton}$
 Wasserzementwert: $w/z = 0,45$

Für die Dehnungs- und Rissbreitenmessungen wurde je Grauackeprobe ein Balken mit den Maßen 10 cm x 10 cm x 50 cm und ein Würfel mit einer Kantenlänge von 30 cm hergestellt. 24 h nach der Betonherstellung wurden die abgedeckten Prüfkörper entschalt und die Balken mit Messzapfen in einem Abstand von $\geq 40 \text{ cm}$ auf beiden Seitenflächen versehen. Nach der Nullmessung erfolgte die Einlagerung der Betone in die Nebelkammer (relative Luftfeuchte $\geq 99\%$, $[40 \pm 2] \text{ }^\circ\text{C}$). Die Dehnung ε^4 wurde zur besseren Interpretation des zeitlichen Verlaufes über die Festlegungen in der Alkali-Richtlinie hinaus im Abstand von ein, sieben bzw. 14 Tagen und daraufhin 14-tägig bis zu einer Dauer von neun Monaten mit einem Setzdehnungsmesser (Messgenauigkeit: 0,01 mm) unter Anwendung von Gl. 5 bestimmt.

$$\varepsilon = \frac{(l_i - l_0)}{l_0} \cdot 1000 \text{ mm/m} \quad (\text{Gl. 5})$$

mit ε ... Dehnung in [mm/m]
 l_i ... gemessene Länge nach definierter Lagerungszeit in [mm]
 l_0 ... gemessene Länge im Ausgangszustand in [mm]

Zur Auswertung wird der jeweilige Mittelwert der Längenänderung beider Seitenflächen eines Balkens herangezogen. Die maximalen Rissbreiten der Würfel wurden mit einem Rissbreiten-Messstab (Messgenauigkeit: 0,05 mm) bestimmt.

3.1.2 Dehnungsverläufe und Rissbreiten

Für die hergestellten und gelagerten Betone ergeben sich folgende aus Abb. 3-3 (S. 45) ersichtliche Dehnungsverläufe (Zahlenwerte für GW3 und GW2B lt. Tab. A - 1, Anhang, S. 151).

⁴ Bezeichnung nach Alkali-Richtlinie des DAfStb, Teil 3 [45]

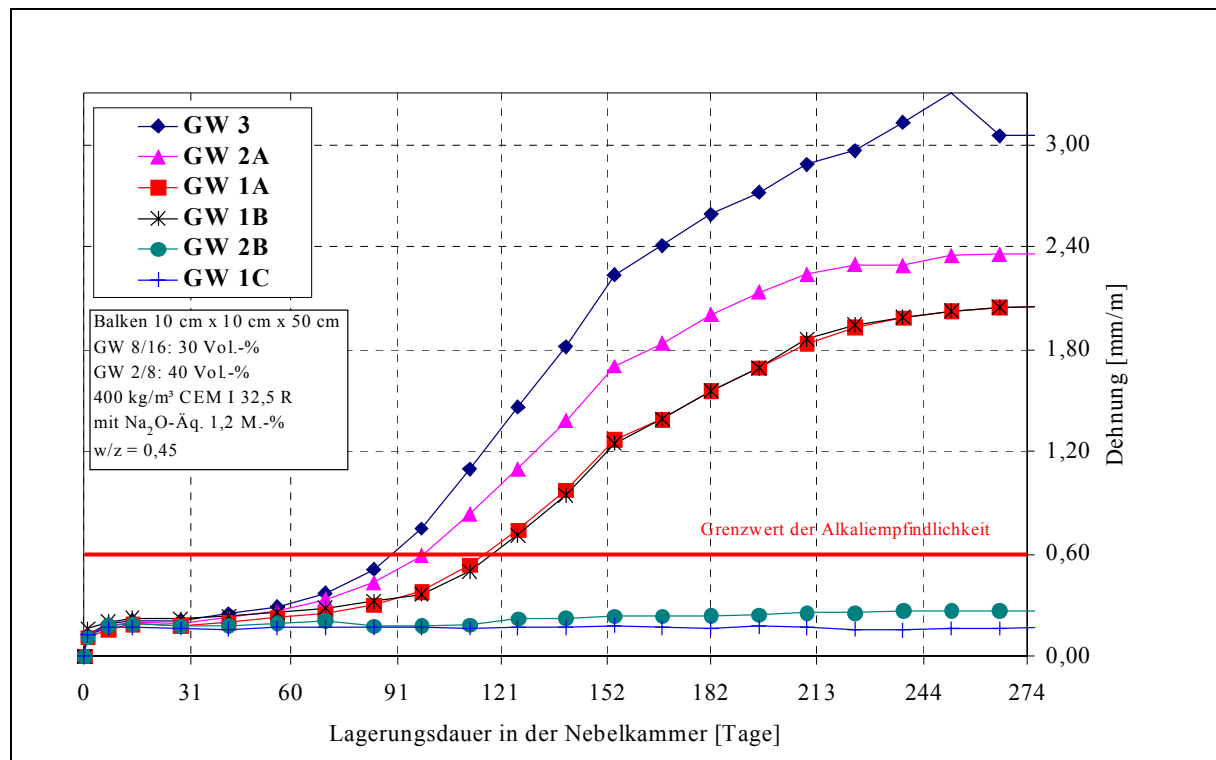


Abb. 3-3: Zeitabhängiger Dehnungsverlauf von Betonen mit Halbacher Grauacke nach Alkali-Richtlinie

Aus dem Diagramm ist ersichtlich, dass sich die Variabilität der Alkaliempfindlichkeit von an verschiedenen Stellen entnommenen Grauackeproben einer Lagerstätte auch im Steinbruch Halbach bestätigt. Als alkaliempfindlichste Varietät kann anhand der Dehnungsmessungen die Grauacke GW3 identifiziert werden. Der Dehnungsendwert ist hier auch im Vergleich zu anderen Untersuchungen [23] mit 3,05 mm/m als sehr hoch einzuschätzen. Die Proben GW2A, GW1A und GW1B liegen in ihren Enddehnungen zwar unter denen der Probe GW3, erreichen mit Messwerten von 2,36 mm/m bis 2,05 mm/m jedoch ebenfalls noch beträchtliche Dimensionen. Betrachtet man die Zeitpunkte des Dehnungsbeginns sowie des Erreichens der Enddehnung dieser alkaliempfindlichen Proben, bestätigen sich die aus der Literatur [23] bekannten Unterschiede zur Opalsandsteinreaktion. Der Dehnungsverlauf ist demnach durch einen verzögerten Dehnungsbeginn (ca. ab 2. Lagerungsmonat) und ein späteres Erreichen der Enddehnung (8.-9. Lagerungsmonat) gekennzeichnet.

Die Betone der Grauackeen GW1C und GW2B zeigen demgegenüber fast gar keine Dehnungsreaktionen. Die Dehnungsanteile gehen bei diesen Proben nicht bzw. nur sehr gering über die Anteile durch Einlagerung in die Nebelkammer (Temperatur- und Feuchtigkeitserhöhung) hinaus. Mit 0,17 mm/m (GW1C) und 0,27 mm/m (GW2B) wird der Grenzwert der Alkaliempfindlichkeit von 0,6 mm/m weit unterschritten.



Abb. 3-4: Rissbilder der 30 cm-Würfel (Seitenfläche) nach neun Monaten Nebelkammerlagerung (von links oben nach rechts unten: GW1C, GW2B, GW1B, GW1A, GW2A, GW3)

Die zum Ende des Prüfzeitraumes vorliegenden Rissbilder der 30 cm-Würfel (Abb. 3-4) zeigen hinsichtlich der Schädigungsintensität ein zu den Dehnungen korrelierbares Bild.

Die Abstufung von alkaliunempfindlich (GW1C, GW2B) über mittel/stark (GW1B, GW1A, GW2A) bis sehr stark (GW3) alkaliempfindlich ist hier ebenfalls sehr gut zu erkennen. Mit steigender Enddehnung des Balkens nimmt auch die Intensität der Rissbildung des zugehörigen Würfels zu. Dabei ist anzumerken, dass sich der äußerst geringe Dehnungsanstieg des Balkens der GW2B beim Betonwürfel bereits in einem Riss von 0,1 mm auswirkt. Die maximalen Rissbreiten w^5 aller Proben sind in Tab. 3-2 angegeben.

Tab. 3-2: Maximale Rissbreiten w der 30 cm-Würfel nach neun Monaten Nebelkammerlagerung

Würfel:	GW1C	GW2B	GW1B	GW1A	GW2A	GW3
max. Rissbreite w [mm]	--	0,10	0,55	0,35	0,50	0,85

Allgemein kann zu den sich in unterschiedlicher Intensität gebildeten Rissen die Aussage getroffen werden, dass der Beginn der Rissbildung grundsätzlich an den Kanten im oberen Bereich der Betonwürfel stattfindet. Im weiteren Lagerungsverlauf breiten sich diese Risse dann mehr oder weniger netzförmig über die gesamten Seitenflächen der Würfel aus. Ausscheidungen von Reaktionsprodukten (Alkali-Kieselsäure-Gelen) werden auch bei dem sehr stark geschädigten Würfel der GW3 äußerlich nicht beobachtet.

Nach Auswertung der Dehnungsverläufe der Balken sowie der maximalen Rissbreiten und Endrissbilder der Betonwürfel bleibt demnach festzustellen, dass die Grauacke GW3 die alkaliempfindlichste Varietät der untersuchten Halbacher Grauackeproben repräsentiert. Im Gegensatz dazu sind bei Einsatz der Proben GW1C und GW2B die geringsten Betonschädigungen aufgetreten. Unter Zugrundelegung der Grenzwerte einer Alkaliempfindlichkeit für präkambrische Grauacken nach Alkali-Richtlinie ($\epsilon > 0,6$ mm/m; $w \geq 0,2$ mm) kann bei beiden Proben von alkaliunempfindlichen Grauacken (Alkaliempfindlichkeitsklasse E I-G) gesprochen werden.

Für die weiterführende Betonbegutachtung werden deshalb die Betone der stark alkalischädigenden Grauacke GW3 sowie der nicht alkaliempfindlichen GW2B ausgewählt. Die Probe GW1C wird nicht berücksichtigt, da deren Bereich im Steinbruch sehr klein ist und

⁵ Bezeichnung nach Alkali-Richtlinie des DAfStb, Teil 3 [45]

somit eine gleichbleibende Qualität des Materials für weitere Untersuchungen nicht gewährleistet werden kann.

Anmerkung:

Speziell für die GW3 (ferner auch GW2A) gilt aufgrund auftretender Inhomogenitäten ihres Entnahmebereiches im Steinbruch [32], dass sich die Enddehnung der Probekörper innerhalb gewisser Toleranzbereiche bewegen kann. Frühere Untersuchungen mit GW3 nach Alkali-Richtlinie lieferten u. a. geringere Dehnungsendwerte (z. B. 1,81 mm/m nach [70]). Trotzdem soll der aktuell gemessene Dehnungswert für die folgenden Betrachtungen vorerst verbindlich sein.

3.2 Begutachtung der Betonstruktur nach Nebelkammerlagerung

3.2.1 Visuelle Begutachtung der Betonstruktur

Anhand der Dehnungen und Rissbreiten können die extrem unterschiedlichen Alkaliempfindlichkeiten der GW3 und GW2B nachgewiesen werden. Es gilt nun, am Beton weitere Anhaltspunkte zu finden, an denen dieses unterschiedliche Schädigungsverhalten erkennbar ist. Dazu wurden Querschnitte aus den Würfeln herausgesägt und vorerst optisch auf Auffälligkeiten untersucht. Einen für den Beton der GW3 bzw. GW2B repräsentativen Querschnitt zeigen Abb. 3-5 (S. 49) und Abb. 3-6 (S. 50) oben.

Bereits beim ersten Betrachten der Schnittflächen ist zu erkennen, dass im Beton mit GW3 wesentlich mehr geschädigte Grauwackekörner vorhanden sind als im Beton der GW2B. Die geschädigten Körner sind dadurch gekennzeichnet, dass sie durch die Einwirkung des alkalischen Milieus gespalten wurden. Somit tritt auch bei den nebelkammergelagerten Laborbetonen das Phänomen des Spaltens der Gesteinskörner auf, wie es ebenfalls in geschädigten grauackehaltigen Bauwerksbetonen beobachtet wird (vgl. Pkt. 2.2.2.1). Die Spaltbereiche heben sich vor allem bei der GW3 durch eine dunklere Farbgebung von den ungeschädigten Bereichen hervor (vgl. Detail A in Abb. 3-5, S. 49).

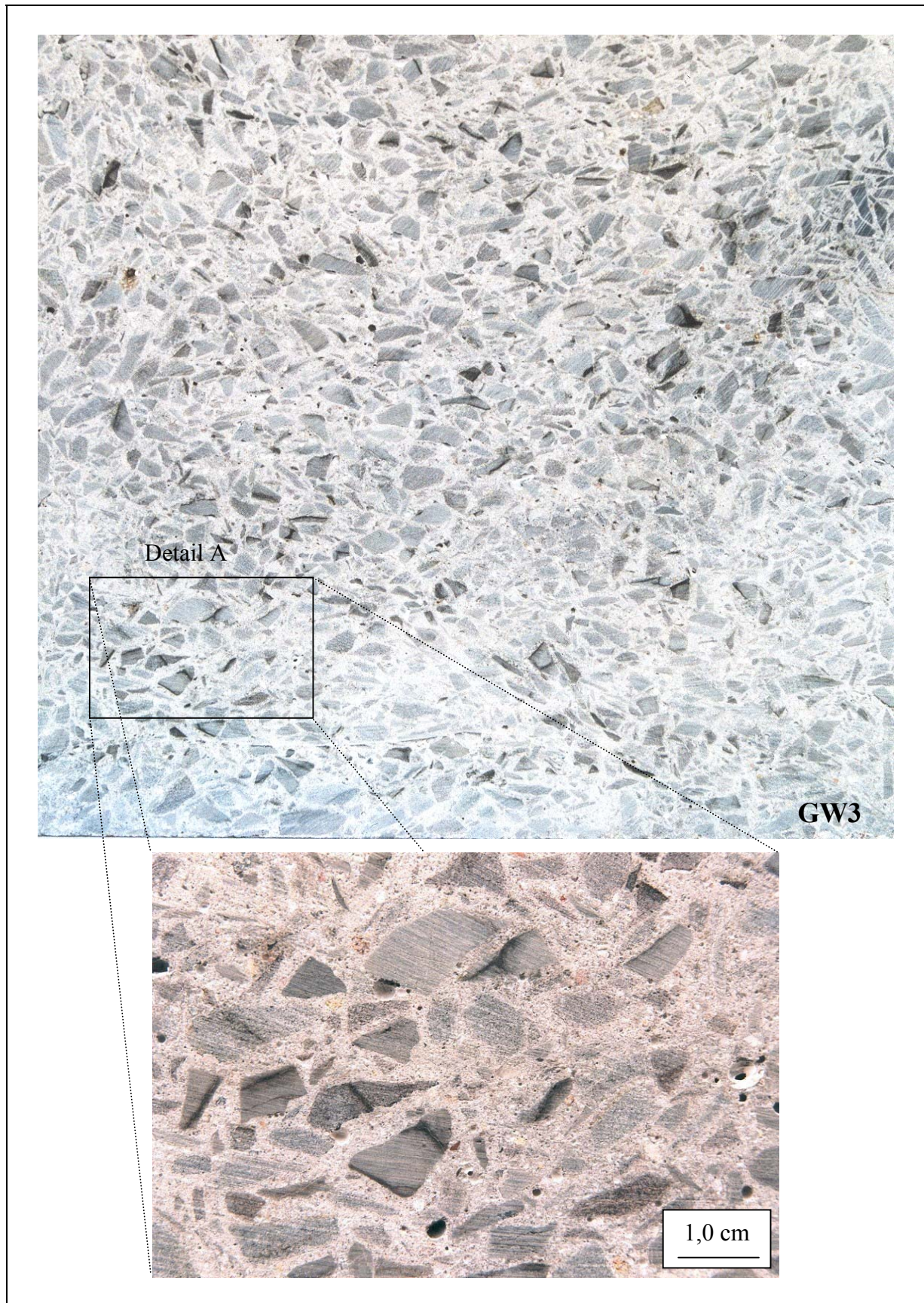


Abb. 3-5: Querschnitt des Betonwürfels mit GW3 (oben) und Detail A (unten) nach neunmonatiger Nebelkammerlagerung (Kantenlänge Würfel 30 cm)

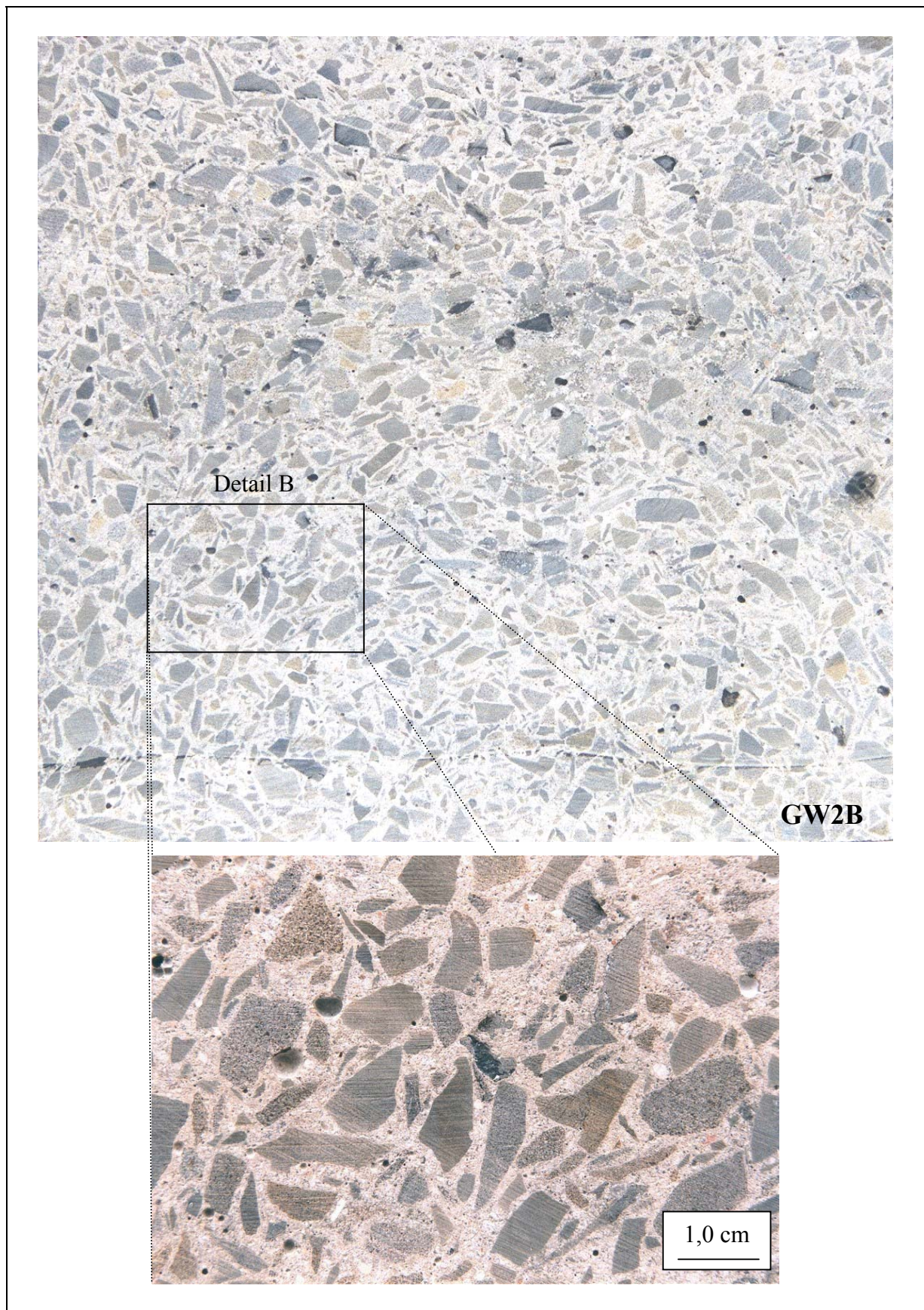


Abb. 3-6: Querschnitt des Betonwürfels mit GW2B (oben) und Detail B (unten) nach neunmonatiger Nebelkammerlagerung (Kantenlänge Würfel 30 cm)

Zur Verdeutlichung der quantitativen Unterschiede wurden die in den Querschnitten der Abb. 3-5 (S. 49) bzw. Abb. 3-6 (S. 50) sichtbaren gespaltenen Körner für beide Betonproben ausgezählt. Das Ergebnis dieser Auszählung kann der Tab. 3-3 entnommen werden.

Tab. 3-3: *Quantitativer Vergleich der geschädigten Grauackekörner der Betone mit GW3 bzw. GW2B*

Probe	Geschädigte Körner eines Querschnittes gesamt	Spaltflächenzahl [SF ⁶ /dm ²]
GW3	ca. 320	ca. 35
GW2B	ca. 60	ca. 7

Es kann nach der Gesamtauszählung der Schädigungsbereiche eine auf 1 dm² bezogene Anzahl von mit dem bloßen Auge erkennbaren Spaltflächen, in Tab. 3-3 als „Spaltflächenzahl“ bezeichnet, angegeben werden. Bei der Probe GW3 sind demnach durchschnittlich ca. 35 SF/dm² identifizierbar. Beim Würfel GW2B sind es lediglich 7 SF/dm². Somit verfügt die GW3 gegenüber der GW2B über fünfmal mehr Gesteinskörner, die aufgrund der alkalischen Einwirkung im Beton ein potenzielles Schädigungsverhalten erkennen lassen.

Zusätzlich zu den Querschnitten wurden auch Bruchflächen der Würfel auf Besonderheiten untersucht. Dabei wurde darauf geachtet, dass die Betone grundsätzlich entlang der entstandenen Risse gebrochen wurden. Durch diese Verfahrensweise konnten insbesondere die im Querschnitt erkennbaren Spaltbereiche der Grauackekörner als Spaltflächen sichtbar gemacht werden (vgl. Abb. 3-7, S. 52). Der für die Grauackereaktion typische weiße Reaktionssaum im Kornrandbereich, wie er auch bei geschädigten Körnern aus Bauwerksbetonen vorkommt, kann auf den GW3-Spaltflächen mehrfach beobachtet werden (Abb. 3-7, S. 52, oben). Beim Beton mit GW2B sind Reaktionssäume auf den geschädigten Körnern prinzipiell auch vorhanden, treten jedoch nur in seltenen Fällen und wenn, dann weniger deutlich und über die gesamte Spaltfläche des Kornes verteilt auf (Abb. 3-7, S. 52, unten).

⁶ Spaltflächen

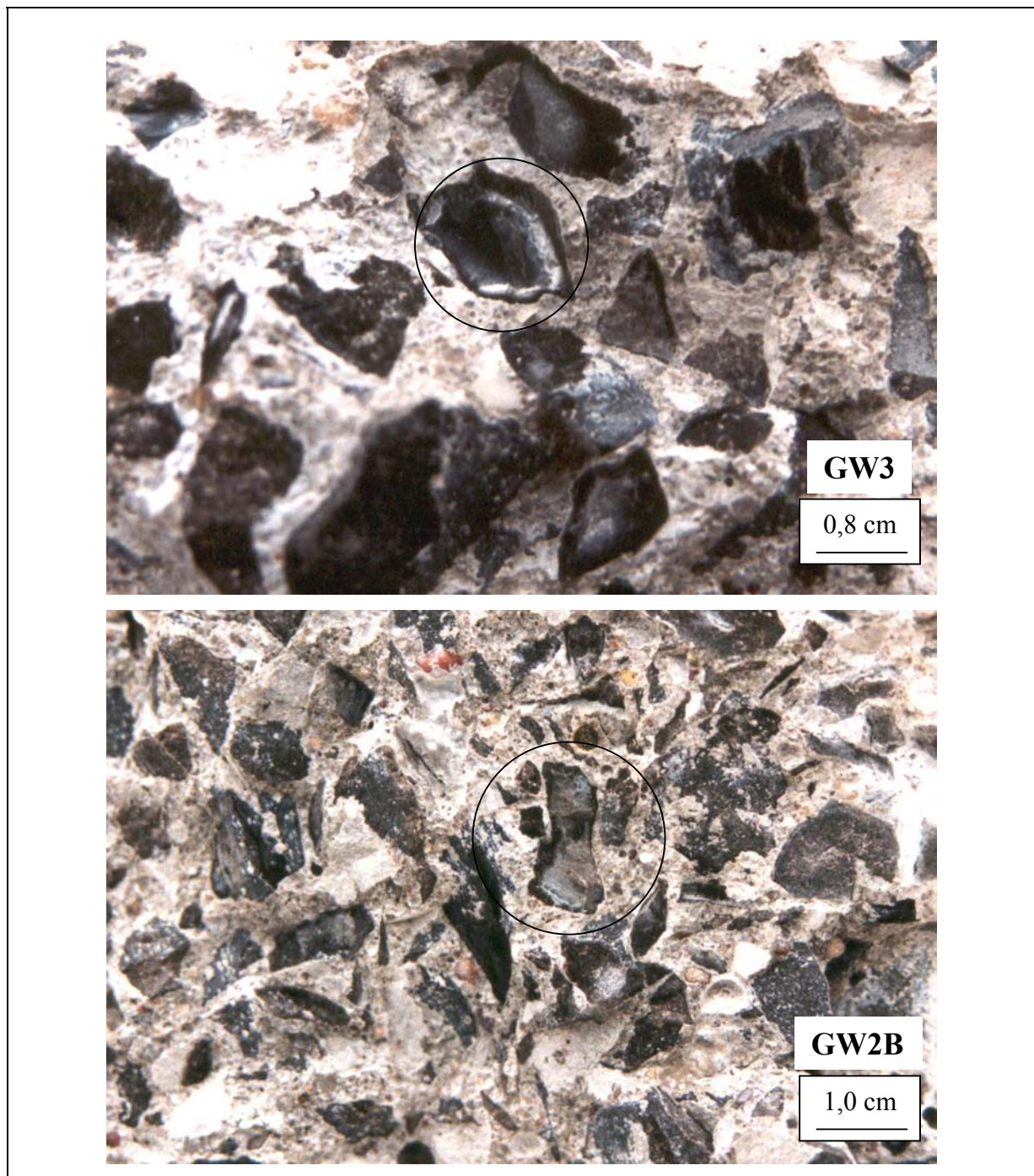


Abb. 3-7: Auf Bruchflächen der Betone sichtbare Spaltflächen geschädigter Körner (Kreise) der GW3 (oben) und GW2B (unten) mit Reaktionssäumen

Des Weiteren ist beim Betrachten der Bruchflächen der stark geschädigten Probe GW3 auffällig, dass ebenfalls relativ viele Zementsteinporen mit weißem Reaktionsprodukt gefüllt sind (Abb. 3-8, S. 53, oben). Solche gefüllten Poren treten beim Beton mit GW2B wiederum nur sehr vereinzelt und teilweise mit deutlich weniger Reaktionsprodukt auf (Abb. 3-8, S. 53, unten).

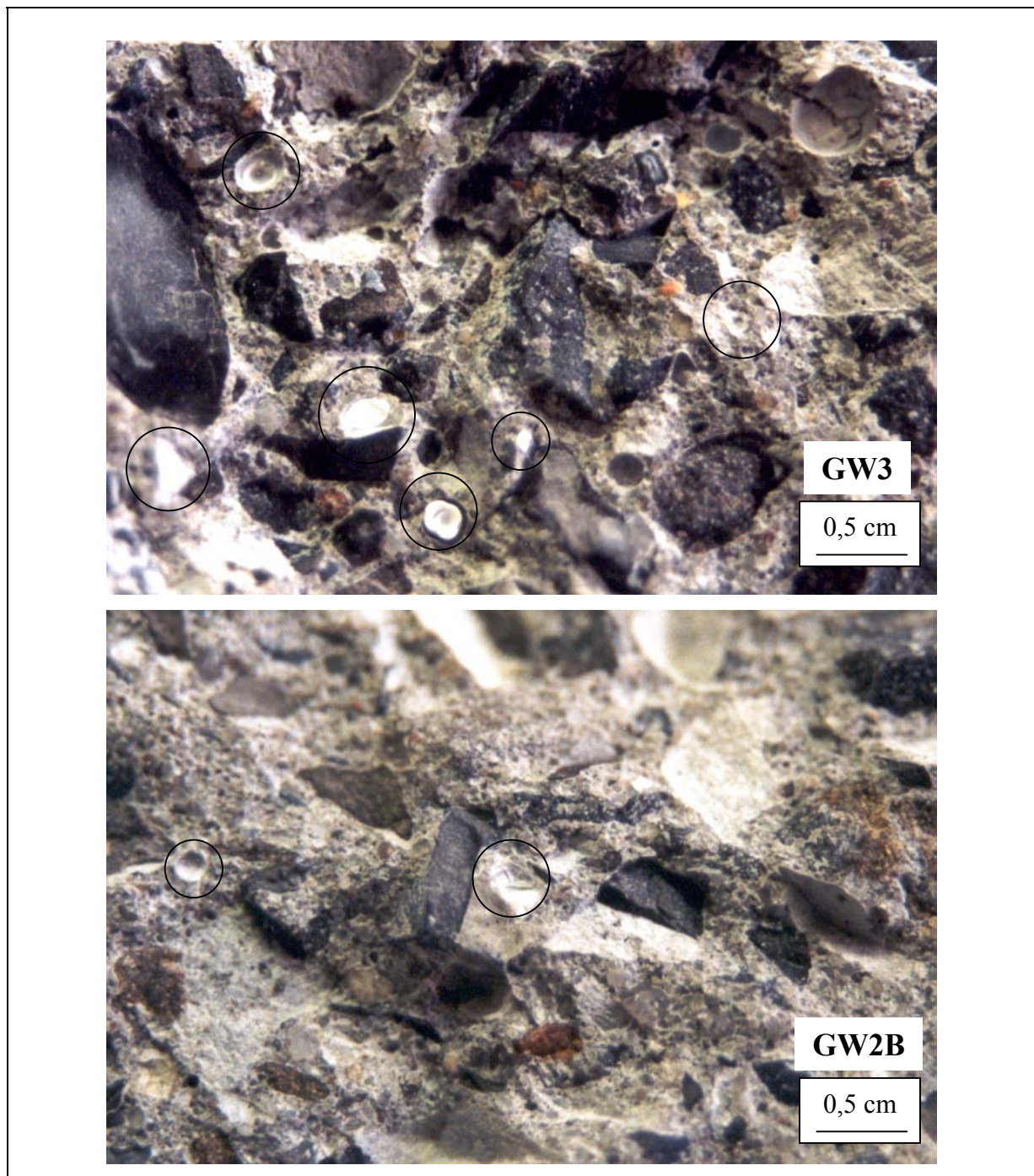


Abb. 3-8: Mit Alkalireaktionsprodukt gefüllte Zementsteinporen (eingekreist) der Betone von GW3 (oben) und GW2B (unten)

Auf eine quantitative Auszählung dieser mit Reaktionsprodukt gefüllten Poren in Analogie zu den geschädigten Gesteinskörnern wurde verzichtet, da die Bruchflächen der Betone von GW3 und GW2B im Gegensatz zu den gesägten Querschnitten flächenmäßig untereinander nicht vergleichbar sind. Es kann aber anhand grober Schätzungen angenommen werden, dass das Volumenverhältnis der Substanzen in den Poren der Betone von GW3 und GW2B in

Summe mindestens etwa dem Verhältnis geschädigter Körner GW3 : GW2B von 5 : 1 entspricht.

Ob es sich bei den gebildeten Substanzen in den Zementsteinporen sowie auf den Gesteinskörnern selbst um amorphe Alkalisilicat-Gele handelt, wie sie auch bei der klassischen AKR für die Betonschädigung verantwortlich sind und ob hinsichtlich des Chemismus der gebildeten Substanzen Unterschiede zwischen den Betonen der GW3 und GW2B festgestellt werden können, sollte geklärt werden. Es waren daher nähere Charakterisierungen der gefundenen Reaktionsprodukte hinsichtlich ihrer Morphologie und chemischen Zusammensetzung nötig. Dazu wurden rasterelektronenmikroskopische Gefügeuntersuchungen durchgeführt, deren Ergebnisse im folgenden Abschnitt näher erläutert werden.

3.2.2 Charakterisierung der Reaktionsprodukte

3.2.2.1 Untersuchungsmethode

Zur Charakterisierung weiterer Unterschiede in der Betonstruktur (Gesteinskornoberfläche, Reaktionsprodukte) des ausgewählten stark (GW3) bzw. nicht/kaum geschädigten Betons (GW2B) wurde die Rasterelektronenmikroskopie (REM) in Verbindung mit der energiedispersiven Röntgenspektrometrie (EDX) angewandt.

REM und EDX ermöglichen die Untersuchung von Oberflächenbereichen auch relativ unebener Zementstein- bzw. Gesteinskornproben. Das Prinzip beruht darauf, dass ein Primärelektronenstrahl auf die sich im Hochvakuum befindliche Probe trifft. Dieser erzeugt in den obersten Schichten der Probe u. a. Sekundärelektronen (SE), Rückstreuielektronen (BSE⁷) und Röntgenstrahlung. Elektronen und Strahlung werden mit Hilfe verschiedener Detektoren erfasst, die erzeugten Signale registriert und durch punktweises Abrastern der Probe in Bilder bzw. chemische Analysedaten umgewandelt [71]. Zum Einsatz kamen ein REM der Firma ZEISS mit der Bezeichnung „Leica S 440“ sowie ein EDX-Gerät der Firma Oxford Instruments namens „Link / ISIS“. Für die Untersuchungen wurde eine Vielzahl von bis zu 1 cm großen repräsentativen Proben von Zementstein und/oder Gesteinskörnern aus den geschädigten Betonen herauspräpariert und begutachtet. Somit konnten Informationen zum Oberflächen- und Materialkontrast von Reaktionsprodukten im Zementstein und auf Grauackekörnern sowie zu deren chemischer Elementzusammensetzung anhand von Punkt- bzw. Linienanalysen (sog. Linescans) gewonnen werden.

⁷ back scattered electrons

3.2.2.2 Substanzen in Zementsteinporen

Mit dem REM gewonnene Aufnahmen von gefüllten Poren der Zementsteinmatrix der Betone von GW3 und GW2B zeigt beispielhaft Abb. 3-9.

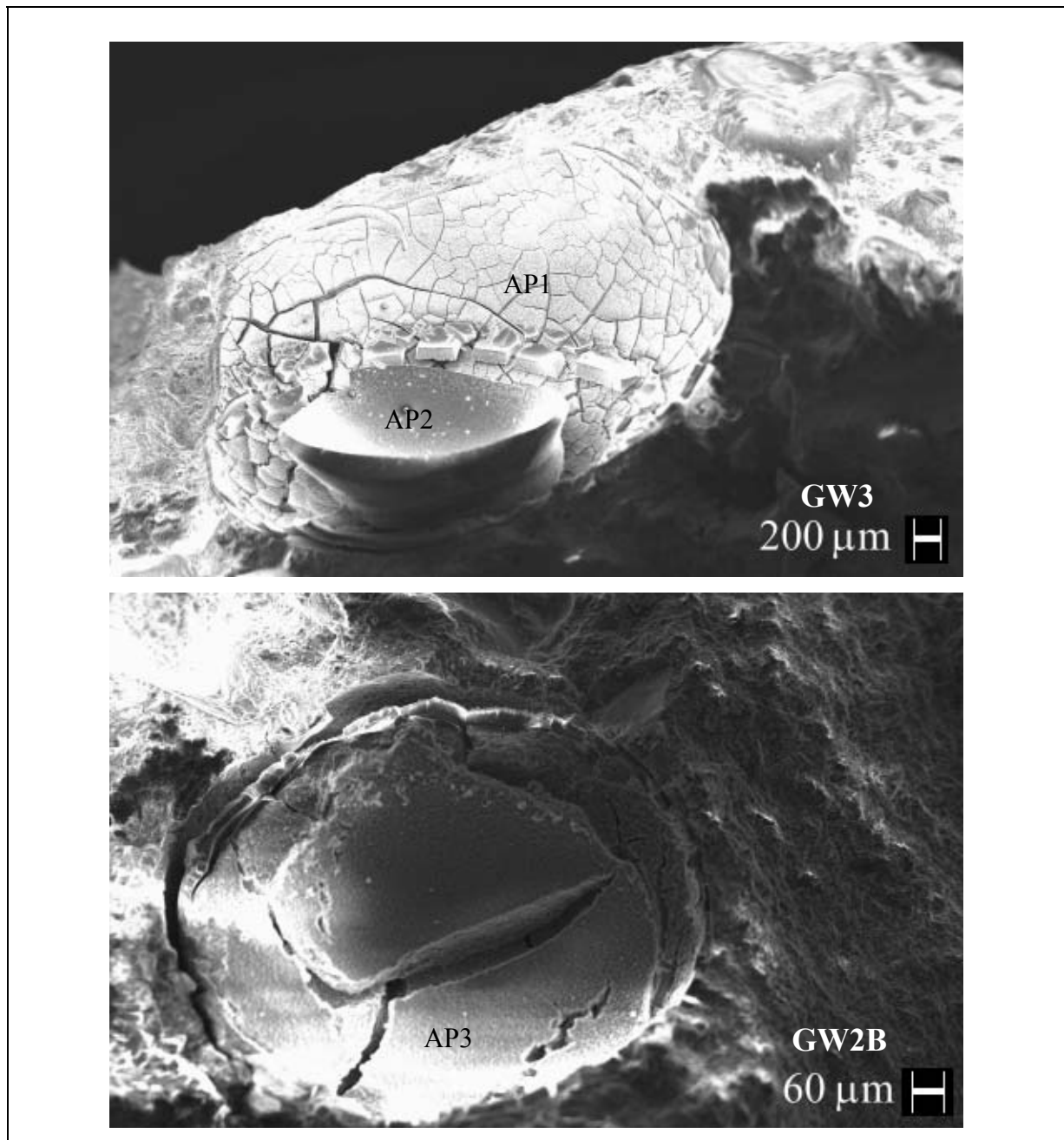


Abb. 3-9: Mit Alkalireaktionsprodukt gefüllte Poren des Zementsteins der Betone von GW3 (oben) und GW2B (unten) mit EDX-Analysepunkten (AP)

Es ist zu erkennen, dass die in beiden Poren gebildeten Reaktionsprodukte eine schollenartige Struktur aufweisen. Nach [6] ist die Schollenstruktur ein erster Beleg dafür, dass es sich bei den untersuchten Substanzen um Alkalisilicat-Gele handeln kann. Die chemische Analyse

mittels EDX – durchgeführt an den in Abb. 3-9 (S. 55) dargestellten Analysepunkten (AP) – ergibt die Zusammensetzungen des Porenmaterials nach Tab. 3-4.

Tab. 3-4: Chemische Zusammensetzung von in Zementsteinporen konzentrierten Alkalireaktionsprodukten; Analysepunkte (AP) der Aufnahmen in Abb. 3-9 (S. 55)

Komponente [M.-%]	Porenrand GW3 (AP1)	Porenfüllung GW3 (AP2)	Porenfüllung GW2B (AP3)
Na₂O	4,84	8,21	7,09
MgO	0,38	0,33	0,30
Al ₂ O ₃	0,90	0,11	0,48
SO ₃	0,52	0,16	0,29
SiO₂	57,28	61,50	64,79
K₂O	17,04	23,80	18,36
CaO	18,03	6,44	10,03
Fe ₂ O ₃	2,80	0,33	0,21

Durch die chemischen Daten wird bestätigt, dass es sich bei den in beiden Betonen gebildeten Reaktionsprodukten um Alkalisilicat-Gele handelt. Beleg dafür sind die hohen Gehalte an SiO₂ und Alkalien in den Substanzen. Dieser Befund deckt sich mit den Analyseergebnissen weiterer zahlreicher untersuchter Porenfüllungen dieser Betone und kann somit als repräsentativ gelten. Im Vergleich der Daten der Analysepunkte untereinander sind lediglich höhere Schwankungen im Anteil an Calcium und Kalium auffällig. Besonders deutlich ist der erhöhte Calciumanteil im Bereich des Analysepunktes AP1 des Betons mit GW3 ausgeprägt. Da höhere Calciumgehalte insbesondere für ältere Gele typische sind [56], könnte das Reaktionsprodukt in diesem Bereich bereits zu Beginn der Reaktion entstanden sein.

Mit Ausnahme des Eisens, welches ebenfalls im AP1 des älteren Gels in leicht erhöhten Anteilen nachgewiesen wird, sind weitere Elemente (Magnesium, Aluminium) bzw. Sulfat in den Porensubstanzen beider Betone gleichermaßen nur äußerst gering vertreten. Ein wiederholtes Vorkommen erhöhter Eisengehalte konnte innerhalb weiterer Analysen jedoch nicht bestätigt werden.

3.2.2.3 Substanzen auf Spaltflächen der Gesteinskörner

Zusätzlich zu den Porenfüllungen wurden in analoger Weise auch die Reaktionsprodukte untersucht, die sich auf den Spaltflächen der Gesteinskörner selbst infolge der Schädigungsreaktion gebildet haben. Ähnliche Untersuchungen wurden bereits an Proben aus

geschädigten Bauwerksbetonen durchgeführt, bei denen festgestellt werden konnte, dass die chemische Zusammensetzung der Reaktionssäume auf den Grauwackekörnern prinzipiell von der reiner amorpher Alkalisilicat-Gele abweicht [22]. Typische REM-Aufnahmen von reaktionsgesäumten Spaltflächen ausgewählter Körner der GW3 und GW2B zeigt Abb. 3-10. Bei der Aufnahme der GW2B handelt es sich dabei um einen Grenzbereich zwischen Gesteinskorn (linker Bereich) und Zementstein (rechter Bereich).

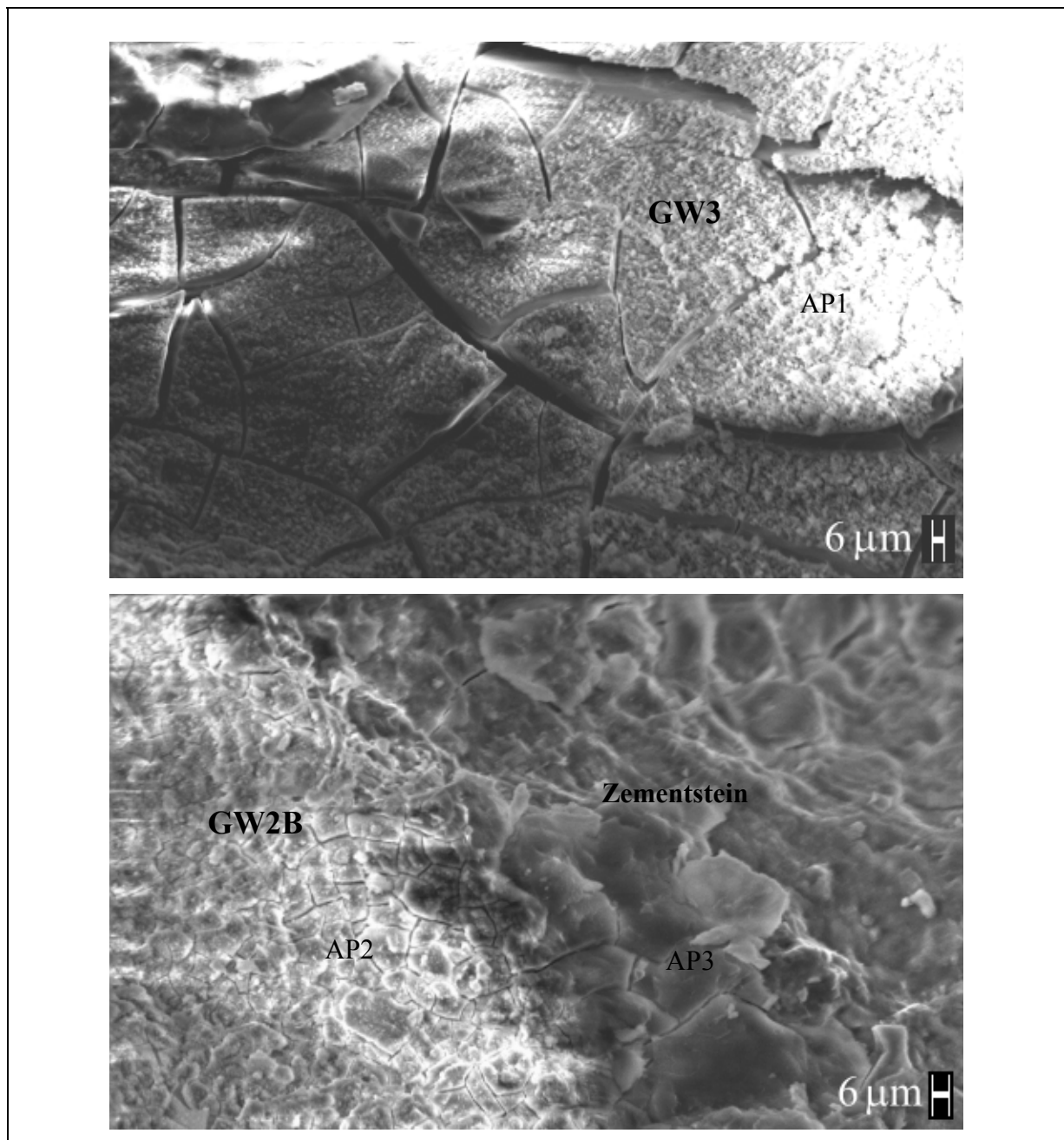


Abb. 3-10: Reaktionssaum auf Spaltflächen von Gesteinskörnern der GW3 (oben) und GW2B (unten); GW2B mit angrenzendem Zementstein; AP: EDX-Analysepunkte

Die wiederum gut zu erkennende schollenartige Struktur der Reaktionsprodukte auf beiden Grauackeproben weist zunächst erneut auf das Vorhandensein von Alkalisilicat-Gelen hin. Mittels EDX bestimmte chemische Analysen an den in Abb. 3-10 (S. 57) dargestellten Punkten AP1 und AP2 geben Auskunft über die chemische Zusammensetzung dieser auf den Grauackebefindlichen Substanzen (Tab. 3-5).

Tab. 3-5: Chemische Zusammensetzung der auf den Spaltflächen der Grauacken GW3 und GW2B gebildeten Reaktionsprodukte sowie des an GW2B angrenzenden Zementsteins; Analysepunkte (AP) in Abb. 3-10 (S. 57)

Komponente [M.-%]	Spaltfläche GW3 (AP1)	Spaltfläche GW2B (AP2)	Zementstein GW2B (AP3)
Na₂O	6,83	5,00	1,17
MgO	0,33	1,63	0,16
Al₂O₃	0,21	9,40	1,14
SO ₃	0,13	0,02	0,74
SiO₂	62,48	62,25	38,56
K₂O	15,25	10,94	5,92
CaO	14,76	6,41	52,16
Fe₂O₃	0,01	4,34	0,74

Dabei bestätigt sich bei der GW3 die Vermutung, dass sich auch auf den Spaltflächen der geschädigten Gesteinskörner Alkalisilicat-Gele gebildet haben. Kennzeichnend dafür sind die wieder hohen Gehalte der Substanz an SiO₂ und Alkalien (vor allem K₂O). Der recht hohe Calciumanteil deutet auf ein entsprechendes Alter des Gels hin. Weitere Bestandteile werden nur in sehr geringen Mengen bestimmt.

Im Gegensatz dazu lässt sich die Substanz auf der GW2B in diesem Fall nicht ohne Weiteres ausschließlich einem AKR-Gel zuordnen. Zwar sind die Anteile an SiO₂, K₂O und Na₂O sowie CaO für ein Alkalisilicat-Gel durchaus charakteristisch, der auffallend hohe Gehalt an Al₂O₃ von 9,40 M.-% muss jedoch als äußerst ungewöhnlich eingeschätzt werden. Ebenfalls bemerkenswert sind Anreicherungen von Eisen und Magnesium im Reaktionsprodukt. Im Vergleich dazu enthalten die Spaltflächensubstanz der GW3 sowie auch die AKR-Gele in den Zementsteinporen beider Betone lediglich Spuren dieser Komponenten. Selbiges gilt selbst für die Punktanalyse (AP3) des an die GW2B angrenzenden Zementsteins.

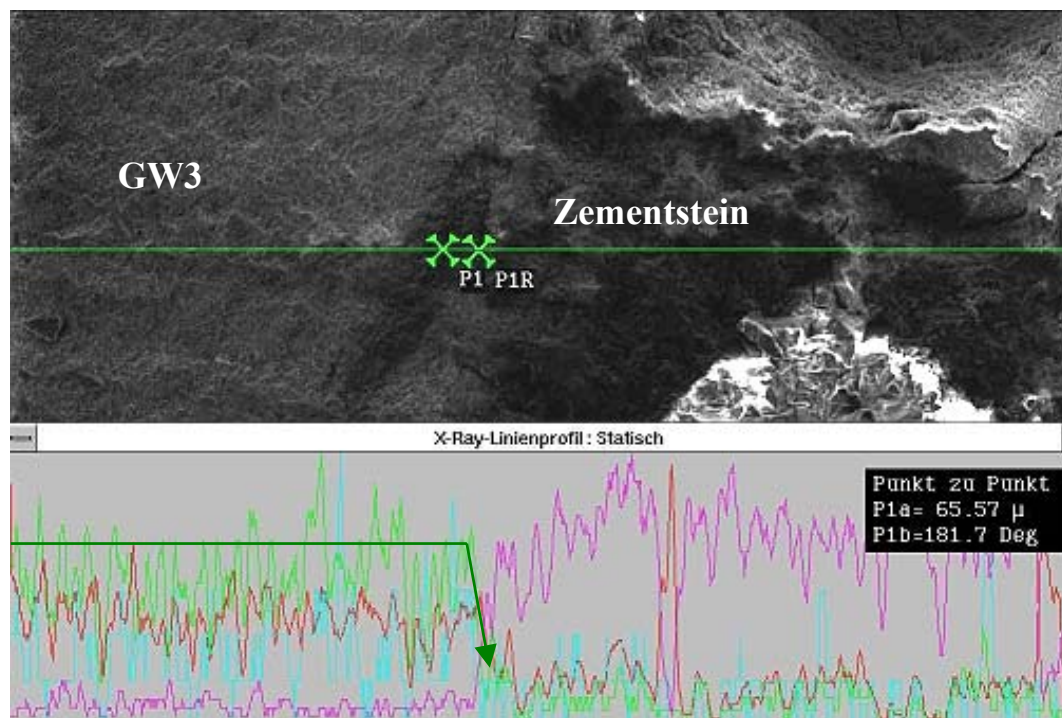
In Auswertung der Ergebnisse zahlreicher weiterer chemischer Analysen solcher Spaltflächensubstanzen wurde festgestellt, dass Eisen und Magnesium, besonders aber

erhöhte Anteile an Aluminium immer wieder und fast ausschließlich bei GW2B-Proben zu verzeichnen sind. Somit beschränkt sich die bei Bauwerksbetonen noch allgemein formulierte Eigenschaft, dass bei der Grauwackereaktion entstehende Reaktionsprodukte nicht eindeutig einem amorphen Alkalisilicat-Gel zuzuordnen sind, bei den untersuchten Laborbetonen interessanterweise nahezu auf die Probe der alkaliunempfindlichen Grauwacke GW2B. Die Tatsache, dass diese erhöhten Konzentrationen zwar in den Substanzen direkt auf dem Gesteinskorn der GW2B, nicht jedoch im selben Beton in den mit Reaktionsprodukt gefüllten Zementsteinporen nachgewiesen werden können, zeugt davon, dass diese Bestandteile einerseits offensichtlich aus der Grauwacke GW2B selbst stammen und andererseits aber auch fast ausschließlich bereits am Ort des Herauslösens – also am Korn selbst – wieder chemisch umgesetzt worden sein müssen.

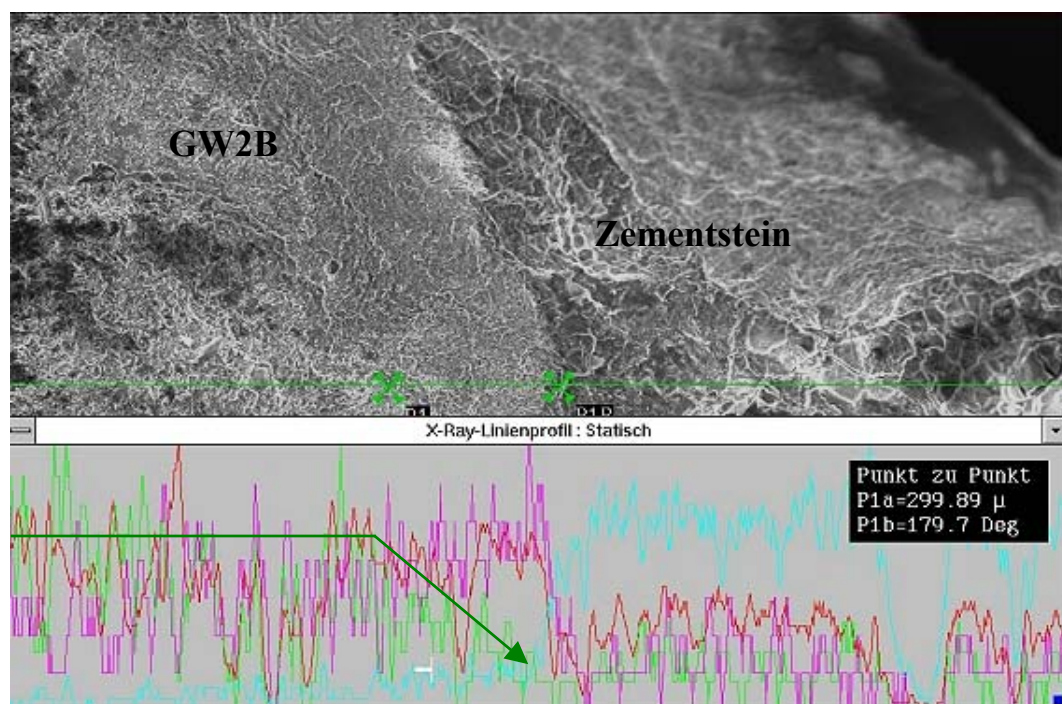
Die Frage, welche kristallinen Phasen sich bei Anwesenheit von Aluminium, Eisen und Magnesium auf den Spaltflächen eventuell gebildet haben, konnte aufgrund der nur geringen Probemengen des Materials nicht geklärt werden. Jedoch wurde der Vermutung des Herauslösens von Bestandteilen aus dem Korn durch röntgenmikroanalytische Untersuchungen der Grenzbereiche Gesteinskorn/Zementstein nachgegangen.

3.2.3 Charakterisierung von Grenzbereichen Gesteinskorn/Zementstein

Anhand von EDX-Analysen der Grenzbereiche Grauwackekorn/Zementstein im „Linescan-Verfahren“ unter dem Rasterelektronenmikroskop kann das Herauslösen von Bestandteilen aus dem Gestein der GW2B bestätigt werden. Abb. 3-11 (S. 60, unten) zeigt eine so entstandene Aufnahme. Aus dem Linienprofil der Röntgenanalyse wird hierbei ersichtlich, dass allgemein eine relativ unregelmäßige Verteilung der Elemente über die Kornfläche vorliegt. Trotz der so oftmals erschwerten Auswertungsmöglichkeiten der Linescans kann in den meisten Aufnahmen von GW2B-Proben eine zur Grenzfläche des Zementsteins hin deutlich zunehmende Verarmung an Aluminium im Randbereich von GW2B-Körnern gemessen werden, so auch ersichtlich aus Abb. 3-11 (S. 60, unten, zur Verdeutlichung grüner Pfeil). Im Gegensatz dazu bleibt der Gehalt an Silicium in dieser Aufnahme bis zum Kornrand nahezu konstant. Jedoch kann an anderen, hier nicht explizit dargestellten Scans von GW2B-Proben eine auffällige Verarmung auch an Silicium im Randbereich der Gesteinskörner in etwa zum Aluminium vergleichbaren Intensitäten beobachtet werden.



(rot – Silicium; grün – Aluminium; hellblau – Magnesium; violett – Calcium)



(rot – Silicium; grün – Aluminium; violett – Kalium; hellblau – Calcium)

Abb. 3-11: Linienprofile von Grenzbereichen Grauwackekorn/Zementstein der nebelkammer-gelagerten Betone mit GW3 (oben) und GW2B (unten) unter dem REM

Die Linienprofile bestätigen somit einerseits die nach der Charakterisierung der Spaltflächensubstanzen vermutete bevorzugte Freisetzung von Aluminium aus dem Gestein der GW2B, zeigen aber auch, dass ebenfalls Kieselsäure in vergleichbaren Größenordnungen aus den Körnern in Lösung gehen muss. Demgegenüber ist im Grenzbereich Gesteinskorn/Zementstein der GW3 zwar ebenfalls eine Abnahme an Aluminium zu registrieren, jedoch fällt diese – erkennbar an der deutlich geringeren Herauslösungstiefe – diesmal erheblich schwächer aus (Abb. 3-11, S. 60, oben). Silicium wird dafür über die gesamte Kornfläche der GW3 auffällig gering bestimmt.

3.2.4 Zusammenfassung der Erkenntnisse aus der Betonbegutachtung und daraus ableitbare Möglichkeiten für Untersuchungen direkt am Gestein

Aus den geschilderten Ergebnissen der Betonbegutachtung kann zusammenfassend festgestellt werden, dass folgende Unterscheidungskriterien neben der Dehnung und Rissbildung für die nach Alkali-Richtlinie hergestellten und gelagerten Betone der unterschiedlich alkaliempfindlichen präkambrischen Grauacken GW3 und GW2B als charakteristisch gelten können:

Anzahl der geschädigten Grauackekörner:

Die erhöhte Alkaliempfindlichkeit der GW3 äußert sich explizit darin, dass im Gegensatz zur GW2B eine deutlich höhere Menge an Gesteinskörnern aufgrund der Lagerung im alkalischen Milieu des Betons gespalten wird. Die Anzahl der so geschädigten Körner nach der Nebelkammerlagerung ist somit ein am Beton feststellbares Kriterium für das unterschiedliche Schädigungspotenzial beider Grauackesorten. Es kann ein direkter Zusammenhang zwischen dem vermehrten Spalten von Gesteinskörnern und den deutlich höheren Dehnungs- und Rissbreitenwerten des Betons mit GW3 hergestellt werden.

Hinsichtlich der Übertragung dieser Erkenntnis auf Untersuchungsmöglichkeiten direkt am Gestein wurden Versuche im Hinblick auf ein mögliches physikalisches Alkaliempfindlichkeitskriterium unternommen. Durch Lagerung der Grauackekorngruppe in alkalischer Lösung sollte ein Spalten der Gesteinskörner bewirkt werden. Bei einem zum Betonversuch adäquaten Verhalten der Proben müsste bei der GW3 durch das vermehrte Spalten von Körnern nach entsprechender Lagerungsdauer ein höherer Anteil Unterkorn an der eingesetzten Korngruppe nachzuweisen sein als bei der GW2B. Diese Methode ähnelt der in Pkt. 2.3.1 beschriebenen Vorgehensweise für Opalsandstein mit dem

Unterschied, dass die alkaliempfindlichen Gesteinskörner durch die alkalische Einwirkung nicht zersetzt werden, aufweichen bzw. zerfallen, sondern lediglich durch das Spalten in geringere Korngrößen überführt werden.

Es zeigte sich aber, dass aus den generell äußerst geringen Unterkornanteilen beider Proben nach der Behandlung keine reproduzierbaren Parallelen zu dem Schädigungsverhalten der Grauacken im Betonversuch gezogen werden können.

Menge und Art der Reaktionsprodukte in Zementsteinporen:

Bevorzugt in den Rissbereichen des Betons der GW3 werden Anhäufungen von Reaktionsprodukten in Zementsteinporen gefunden, die im Beton der GW2B dagegen nur vereinzelt vorkommen. Bei den Porenfüllungen handelt es sich dabei in beiden Betonen eindeutig um quellfähige Alkalisilicat-Gele, die sich in ihrer chemischen Zusammensetzung – mit Ausnahme des Calcium- bzw. Kaliumanteils – nicht signifikant voneinander unterscheiden. Somit ist anzunehmen, dass die deutlich intensivere Schädigung des Betons der GW3 neben dem häufiger auftretenden Spalten von Gesteinskörnern vor allem durch das Quellen der vermehrt gebildeten Alkalisilicat-Gele „klassischer“ chemischer Zusammensetzung in den Zementsteinporen bedingt ist. Demnach ist die Menge von mit Alkalisilicat-Gel gefüllten Poren ein weiteres am Beton nachzuweisendes Kriterium für die Unterscheidung der Alkaliempfindlichkeit von GW3 und GW2B.

Bezüglich unmittelbar am Gestein bestimmbarer Kriterien kann man daher schlussfolgern, dass die GW3 im Laufe der Lagerungszeit erheblich mehr Mengen an alkalilöslicher Kieselsäure für die Bildung solcher Alkalisilicat-Gele zur Verfügung stellen sollte als die GW2B, in deren Beton gleichartige Reaktionsprodukte nur vereinzelt anzutreffen sind. Unter der Voraussetzung, dass sämtliche aus beiden Grauackten freigesetzte Anteile an SiO_2 nahezu ausschließlich an der Bildung von Alkalisilicaten beteiligt sind, würde dies bei den untersuchten Varietäten interessanterweise bedeuten, dass der Anteil alkalilöslicher Kieselsäure im Gestein doch ein Kriterium für dessen Alkaliempfindlichkeit sein muss. Zwar widerspricht diese Theorie den Erkenntnissen, die bereits durch Löslichkeitsuntersuchungen an Grauackten gewonnen wurden (vgl. Pkt. 2.4.2.2), jedoch besteht die Möglichkeit, dass nicht nur die in diesem Zusammenhang bisher ausschließlich betrachtete allgemeine Lösungsrate sondern auch der zeitabhängige Lösungsverlauf der Kieselsäure für eine Grauackeschädigung von Bedeutung sein kann. Dies wurde durch chemische Analysen von mit GW3 und GW2B hergestellten Laborbetonen bereits nachgewiesen [29], [30]. Daher ist es naheliegend, dort erhaltene Unterschiede im Verhalten der beiden Grauackten hinsichtlich

der **zeitabhängigen Freisetzung von Kieselsäure** auch anhand von **Löslichkeitsuntersuchungen direkt am Korn** zu belegen.

Zusammensetzung der Reaktionsprodukte auf Spaltflächen der Grauacken:

Elementverarmungen im Randbereich von Grauackekörnern:

Auch auf den infolge der Alkalireaktion entstandenen Spaltflächen der Gesteinskörner können bei beiden Grauacken Reaktionsprodukte festgestellt werden. Anhand chemischer Analysen dieser Reaktionssäume werden diesmal eindeutige Unterschiede in Abhängigkeit der Grauackevarietät gefunden. Die Reaktionssäume auf den GW3-Körnern sind hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung mit den Reaktionsprodukten in den Zementsteinporen vergleichbar. Es liegen nahezu reine Alkalisilicat-Gele mit variablen Calcium- und Kaliumanteilen vor. In der Reaktionssubstanz auf den Spaltflächen der alkaliunempfindlichen GW2B werden demgegenüber teilweise auch unregelmäßig verteilte Anreicherungen an Eisen und Magnesium gemessen. Besonders auffällig ist hier jedoch ein generell deutlich erhöhter Anteil an Aluminium, der immer wieder nur bei GW2B festgestellt wird und darauf schließen lässt, dass aus dem Gestein neben Kieselsäure bevorzugt Aluminium in Lösung gehen muss.

Anhand mittels EDX geführter Linienanalysen unter dem REM wird diese Aussage bestätigt. Es lässt sich zwar nachweisen, dass in Randbereichen beider Grauacken Verarmungen hauptsächlich an Silicium und Aluminium zum Grenzbereich des Zementsteins hin vorliegen, bei der Grauacke GW2B ist die Verarmung von Aluminium im Randbereich jedoch besonders deutlich ausgeprägt und häufiger anzutreffen als bei der GW3.

Demnach trifft die bei chemischen Analysen von Laborbetonen noch grundsätzlich festgestellte Eigenschaft einer Grauacke, zusätzlich zum SiO_2 auch andere Bestandteile im alkalischen Milieu in Lösung zu geben [24], [26], [29], [30], [31] nach Auswertung der nun vorliegenden Ergebnisse hinsichtlich des Aluminiums in besonderem Maße für die untersuchte Grauacke GW2B zu. Diesbezüglich wird bereits in [31] darauf hingewiesen, dass es vor allem das aus einer Grauacke lösliche Aluminium ist, das neben der Kieselsäure einen maßgeblichen Einfluss auf das Schädigungsverhalten der Gesteinskörnung im Beton zu haben scheint. Diese Aussage kann mit den jetzt erhaltenen Ergebnissen in der Weise in Zusammenhang gebracht werden, dass, wenn Aluminium in Randbereichen von Grauackekörnern deutlich abnimmt sowie in Reaktionsprodukten auf der selben Grauacke in entsprechenden Mengen detektiert wird, es sich grundsätzlich um eine alkaliunempfindliche Varietät handelt. Somit zeichnet sich die ausschlaggebende Rolle des aus der Grauacke löslichen Aluminiums bei den jetzigen Untersuchungen wiederholt ab,

womit es als ein am Beton bestimmbares Kriterium zur Beurteilung der Alkaliempfindlichkeit der untersuchten Grauacken in den beschriebenen Zusammenhängen gelten kann.

Demzufolge erweist sich die Entscheidung, zusätzlich zur Kieselsäure auch den **zeitabhängigen alkalilöslichen Aluminiumanteil** der Grauacken GW3 und GW2B **durch Löslichkeitsuntersuchungen direkt am Gestein** zu bestimmen, als notwendig.

4 Löslichkeitsuntersuchungen am Grauwackekorn

4.1 Chemische Lösungsanalysen nach Lagerung in KOH bei 40 °C

Es gilt also, die in den jeweiligen Bereichen des nach Alkali-Richtlinie hergestellten und gelagerten Betons herausgearbeiteten Kriterien zur Unterscheidung der hoch alkaliempfindlichen Grauwacke GW3 und der nicht empfindlichen GW2B anhand von Löslichkeitsuntersuchungen direkt am Korn wiederzufinden. Im Gegensatz zu bisherigen direkten Lösungsversuchen an Grauwacken, bei denen ausschließlich die herauslösbaren Mengen an alkalilöslicher Kieselsäure zu einem bestimmten Zeitpunkt bestimmt wurden (vgl. Pkt. 2.4.2.2), ist es jetzt notwendig, die Kieselsäure- **und** Aluminiumlösung der Grauwacken zeitabhängig zu verfolgen.

4.1.1 Untersuchungsmethode

Zunächst wurde eine korngößen- und zeitabhängige 40 °C-Lagerung der Grauwackekörner in 0,1 m KOH-Lösung ($\text{pH} = 13$) gewählt. Somit wurden Bedingungen geschaffen, die hinsichtlich des pH-Wertes und der Hauptalkalitionenart deutscher Zemente (K^+) die tatsächlichen Lagerungsverhältnisse der Gesteinskörner im Betonversuch in etwa widerspiegeln und so den direkten Vergleich zwischen Löslichkeitsdaten am Korn und Schädigungsmerkmalen am Beton ermöglichen sollen.

Die Versuche wurden wie folgt durchgeführt:

Die mit dem Backenbrecher zerkleinerten Proben wurden in drei verschiedene Korngruppen (0,25/0,5, 1/2, 4/8) abgesiebt und anschließend gewaschen und getrocknet. Jeweils 10 g jeder Probe wurden eingewogen und in 100 ml 0,1 m KOH-Lösung ($\text{pH} = 13$) in geschlossenen HDPE-Behältern bei 40 °C im Klimaschrank eingelagert. Nach ein, zwei, drei und sechs Monaten wurden die entsprechenden Proben entnommen, die Lösung abfiltriert und eine chemische Analyse des Eluats durchgeführt, bei der die Gehalte an SiO_2 photometrisch und Al_2O_3 komplexometrisch bestimmt wurden. Zur Auswertung wird das Mittel der Analysewerte der drei Korngruppen der jeweiligen Grauwacke herangezogen.

Dabei muss an dieser Stelle angemerkt werden, dass innerhalb dieser Versuchsreihe anfangs sogar eine komplette chemische Analyse in Anlehnung an die DIN EN 196, Teil 2 [72] durchgeführt wurde. Die Ergebnisse zeigten jedoch, dass Bestandteile wie Eisen, Magnesium, Kalium, Natrium bzw. Calcium in den Eluaten beider Grauwacken gar nicht oder nur gering

nachzuweisen sind. Somit können anhand dieser Werte weder Unterschiede zwischen beiden Grauwacken dokumentiert noch Korrelationen zu den Ergebnissen der Betonbegutachtung hergestellt werden. Die Wertediskussion beschränkt sich daher ausschließlich auf lösliche Kieselsäure- und Aluminiumbestandteile, die, wie erwartet, in teilweise beträchtlichen Größenordnungen nachzuweisen sind.

4.1.1.1 Photometrische Bestimmung von SiO_2

Für die photometrische Bestimmung der gelösten Kieselsäure wurden 2 Proben der filtrierten Lösung abpipettiert, mit Wasser verdünnt und in Küvetten gegeben. Eine Probe wurde als Blindprobe verwendet, die andere mit Ammoniummolybdat versetzt und durch Zugabe von Sulfaminsäure angesäuert ($\text{pH} \approx 2$). Unter sauren Bedingungen reagieren vorhandene Silicat- und Phosphat-Ionen in der Lösung mit dem Molybdat-Ion und bilden gelbe Silicomolybdänsäure- und Phosphomolybdänsäurekomplexe. Durch die weitere Zugabe von Zitronensäure wird der Phosphatkomplex zerstört. Der Kieselsäuregehalt kann dann durch Messung der verbleibenden Gelbfärbung im Photometer bestimmt werden.

Das Prinzip der Messung beruht darauf, dass die Schwächung des durch die Küvette geleiteten Lichtanteils bestimmter Wellenlänge (hier blaue Anteile [450 nm]) mittels einer Photozelle registriert wird. Die so bestimmte Extinktion der blauen Lichtanteile ist ein direktes Maß für die Konzentration der Kieselsäure, welche als Wert in mg/l SiO_2 direkt am Messgerät abgelesen werden. In der Ausgangslösung bereits vorliegende Färbungen und Trübungen werden durch Nullabgleich des Gerätes mit der unbehandelten Blindprobe berücksichtigt. Die Genauigkeit dieser Methode wird laut Bedienungsanleitung des Photometers (Typ DR / 2000 von HACH) mit einer Standardabweichung von $\pm 0,45 \text{ mg/l}$ Kieselsäure angegeben.

4.1.1.2 Komplexometrische Bestimmung von Al_2O_3

Der Nachweis der Aluminiumkonzentration in den alkalischen Lösungen erfolgte komplexometrisch nach DIN EN 196, Teil 2, Abschnitt 13.11 [72]. Anstelle der nach DIN geforderten austitrierten Lösung des Zementaufschlusses wurde für diese Untersuchungen die filtrierte Lösung nach Pkt. 4.1.1 verwendet. Die einzelnen Analysenschritte für die Aluminiumbestimmung gelten analog zur Vorschrift.

Dabei wurde die mit destilliertem Wasser verdünnte Ausgangsprobe mit Essigsäure versetzt, durch Zutropfen von Ammoniumacetatlösung auf einen pH-Wert von 3,05 eingestellt und zum Sieden gebracht. Es erfolgte daraufhin eine weitere Zugabe definierter Mengen an

Kupfer-EDTE⁸-Lösung und PAN⁹-Indikator-Lösung. Durch Komplexbildung des PAN-Indikators mit den Aluminiumionen färbt sich die Lösung orange bis rosa. Letztlich schließt sich eine tropfenweise Titrierung der Probe mit EDTE-Lösung an. Diese bindet erst die noch freien, farblosen Aluminiumionen. Bei weiterer Zugabe entzieht sie auch dem Indikatorkomplex das Aluminium und baut es in den EDTE-Komplex ein. Die Farbe des somit frei werdenden PAN-Indikators (hier strohgelb) kennzeichnet den Titrationsendpunkt. Aus der verbrauchten Menge an EDTE-Lösung errechnet sich der Gehalt der Lösung an Al_2O_3 in mg/l.

4.1.2 Alkalilösliche Kieselsäure

In den Diagrammen der Abb. 4-1 (S. 68) sollen zunächst nur die alkalilöslichen SiO_2 -Anteile beider Grauwacken vergleichend gegenübergestellt werden. Die nicht bestimmten Werte nach vier bzw. fünf Lagerungsmonaten wurden auf Basis der vorhandenen Daten interpoliert.

Beim Betrachten der Messwerte fällt auf, dass die stark betonschädigende Grauwacke GW3 im ersten Monat der Einlagerung bereits Anteile an Kieselsäure freisetzt. Die Analysen nach zwei, drei und auch sechs Monaten zeigen dann, dass SiO_2 auch im weiteren Lagerungsverlauf kontinuierlich aus dem Gestein in die Lösung geliefert wird. Aus der GW2B werden im ersten Lagerungsmonat ebenfalls schon nachweisbare Mengen an Kieselsäure mobilisiert. Ein weiteres Ansteigen der in Lösung gehenden Anteile ist dann vorerst analog zu GW3 zu verzeichnen. Jedoch scheint die Löslichkeit von SiO_2 ab dem vierten Monat der Lagerung erschöpft bzw. gehemmt. Von diesem Zeitpunkt bis zum Ende des Untersuchungszeitraumes steigt die in Lösung vorliegende Kieselsäurekonzentration bei der GW2B nicht weiter an.

Ein entscheidender Punkt, der aus Abb. 4-1 (S. 68) hervorgeht, ist neben den genannten Aspekten jedoch der, dass in der Lösungsphase der alkaliumempfindlichen GW2B in den ersten Lagerungsmonaten grundsätzlich mehr Kieselsäure bestimmt wird als bei der hoch alkaliempfindlichen Grauwacke GW3. Dieser Befund ist sehr bemerkenswert, wurde doch nach der Betonbegutachtung in Pkt. 3.2.4 eigentlich damit gerechnet, dass die GW3 für ein vermehrtes Bilden quellfähiger Alkalisilicat-Gele größere Mengen an reaktivem SiO_2 freisetzen sollte.

⁸ Ethylendiamintetraessigsäure

⁹ 1-(Pyridyl-2'-azo)-naphthol-2

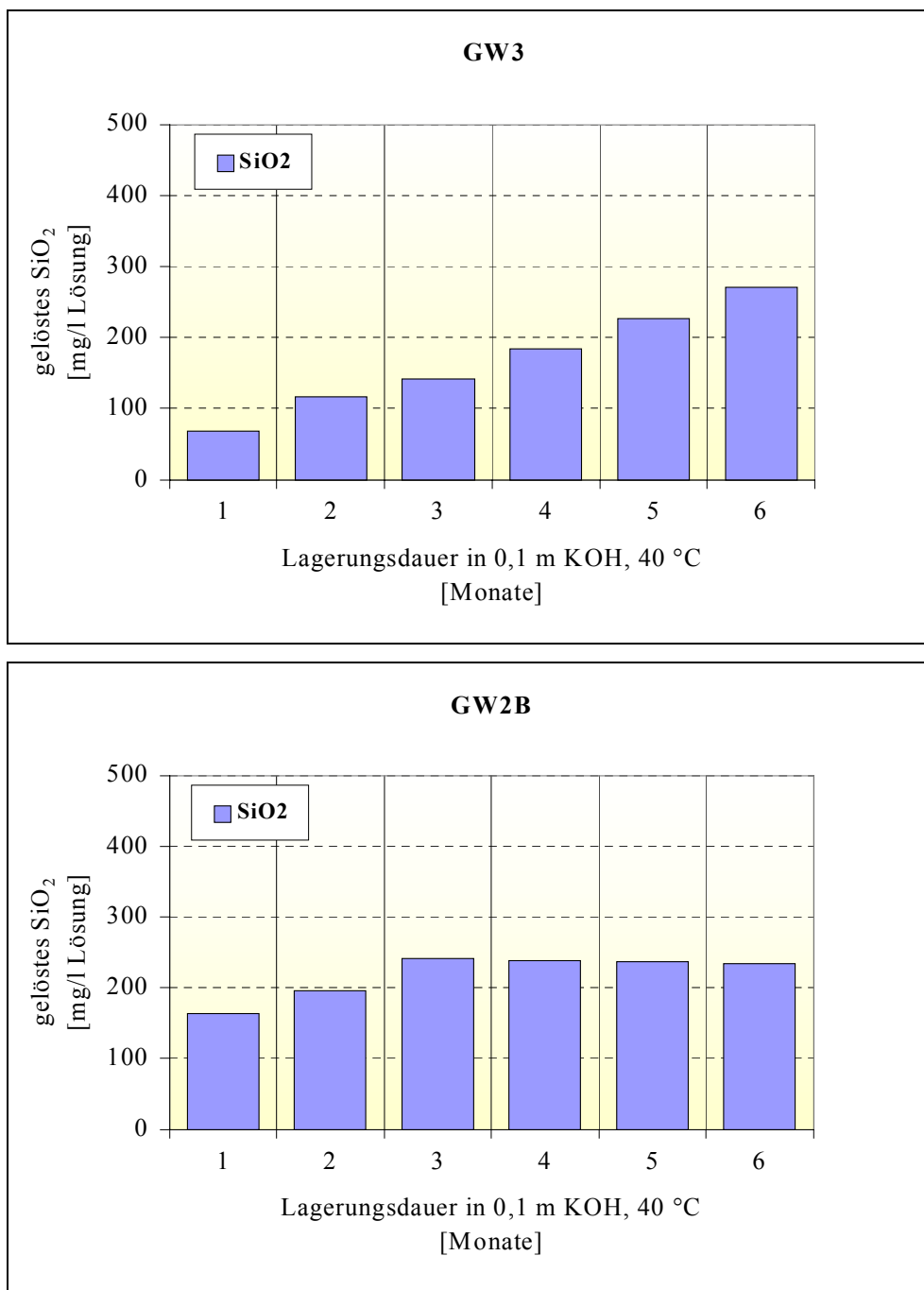


Abb. 4-1: Aus Grauwacke GW3 und GW2B gelöstes SiO_2 nach zeitabhängiger 40 °C-Lagerung in 0,1 m KOH-Lösung (4. und 5. Lagerungsmonat interpoliert)

Vergleicht man die gemessenen Gehalte an SiO_2 mit den zu den jeweiligen Zeitpunkten gehörenden Dehnungen der Laborbetone, ergibt sich das Bild nach Tab. 4-1 (S. 69).

Tab. 4-1: Gegenüberstellung der alkalilöslichen Kieselsäure von GW3 und GW2B und der jeweiligen Betondehnung zu bestimmten Lagerungszeitpunkten

Grauwackeart	Lagerungszeitpunkt [Monat]	lösliches SiO ₂ [mg/l]	Dehnung der Laborbetone [mm/m]
GW3	1	68,2	0,21
GW2B		163,2	0,18
GW3	2	116,7	0,33
GW2B		196,6	0,20
GW3	3	141,4	0,63
GW2B		241,1	0,18
GW3	6	270,2	2,59
GW2B		234,6	0,24

Danach lassen sich die bestimmten Kieselsäurewerte mit den Dehnungen (vgl. Pkt. 2.2.2.3) nicht in direkte Abhängigkeit bringen. Beispielsweise bewirken bereits im ersten Monat freigesetzte Mengen von 163,2 mg/l SiO₂ aus der Grauwacke GW2B keine über die Anteile durch die Nebelkammereinlagerung hinausgehenden Dehnungsreaktionen im Beton. Ein etwas geringerer Kieselsäurewert von 141,4 mg/l stellt sich bei der GW3 erst nach 3 Monaten Lagerung ein. Jedoch werden zu diesem Zeitpunkt Dehnungen des GW3-Betons gemessen, die mit 0,63 mm/m schon so intensiv sind, dass sogar der Grenzwert nach Alkali-Richtlinie bereits überschritten wird.

Ebenso problematisch ist es, nach sechs Monaten Lagerung einen direkten Zusammenhang zwischen den gemessenen Werten zu formulieren. Bis zu diesem Moment wurden in etwa vergleichbare Kieselsäuremengen von GW3 (270,2 mg/l) und GW2B (234,6 mg/l) in die alkalische Lösung abgegeben. Ein entsprechend ähnliches Verhalten beider Proben hinsichtlich des Schädigungspotenzials im Beton wäre daher naheliegend. Es werden jedoch Dehnungswerte gemessen, die mit 0,24 mm/m (GW2B) und 2,59 mm/m (GW3) in äußerst gegensätzlichem Verhalten zueinander stehen.

Somit wird erneut bestätigt, dass das alleinige Kriterium der „Menge alkalilöslicher Kieselsäure“ zur Entscheidung, ob eine Grauwacke schädigend im Beton reagiert oder nicht, definitiv nicht herangezogen werden kann.

Offensichtlich findet eine Beteiligung der aus Grauwacke GW2B in erheblichem Maße freigesetzten Kieselsäure an Betontreiberscheinungen über eine Alkalisilicat-Gel-Bildung nicht oder zumindest deutlich weniger statt. Zu klären wäre in diesem Fall die Frage:

Was passiert dann mit der aus der Grauwacke GW2B gelösten Kieselsäure?

Hierfür gibt es verschiedene Möglichkeiten.

1. Mit der aus Grauwacke GW2B freigesetzten Kieselsäure werden zwar ebenfalls fast ausschließlich Alkalisilicat-Gele gebildet, diese rufen jedoch trotz ihres Quellverhaltens keine Betonschädigung hervor.

Diesbezüglich muss der zeitliche Aspekt der SiO_2 -Lösung in Korrelation zur Betondehnung näher beleuchtet werden.

Es kann als sicher gelten, dass im nicht mehr jungen Beton – und davon sollte spätestens ab 7 Tagen nach der Herstellung ausgegangen werden können – die aus dem löslichen SiO_2 der Gesteinskörnung und den Alkalien der Zementsteinporenlösung gebildeten AKR-Gele ab einer bestimmten Mindestmenge zwangsläufig zu Dehnungen bzw. Rissbildungen führen müssen. Auffällig ist jedoch, dass die GW2B – im Gegensatz zur GW3 – in diesem frühen Stadium bereits höhere Kieselsäuremengen in Lösung gibt. Untersuchungen zur Kieselsäurelöslichkeit nach sieben Tagen ergeben einen Analysewert für GW3 von 54,8 mg/l bzw. für GW2B von 108,6 mg/l. Analog zu den Ausführungen in Pkt. 2.1.3 bestünde demnach die Möglichkeit, dass zwar Alkalisilicat-Gele gebildet werden, diese sich jedoch im noch jungen, „plastischen“ Beton ungehindert ausdehnen können ohne eine Schädigung zu verursachen. Dies würde erklären, warum in den ersten sieben Tagen trotz des nachweislichen Vorhandenseins löslicher Kieselsäuremengen keine Dehnungen des GW2B-Betons stattfinden. Jedoch werden auch im weiteren Zeitverlauf aus GW2B noch zusätzliche Anteile an SiO_2 herausgelöst. Abzüglich der analysierten 108,6 mg/l aus der ersten Woche wären das beispielsweise Ende des dritten Monats summarisch 132,5 mg/l, die für die Bildung von jetzt potenziell betonschädigenden Alkalireaktionsprodukten zur Verfügung stehen würden. Dehnungszuwächse am GW2B-Beton werden jedoch auch bis dahin nicht registriert. Das Beispiel GW3 beweist aber, dass eine sogar geringere Kieselsäuremenge – hier ergeben sich nach Abzug des Sieben-Tage-Wertes 86,6 mg/l – absolut dazu in der Lage ist,

Schädigungsreaktionen im Beton auszulösen. Dies zeigen die beträchtlichen Dehnungen von 0,63 mm/m, die hier Ende des dritten Monats bereits gemessen werden.

Trotz der veränderten Herangehensweise bleiben also die Widersprüche im Zusammenspiel zwischen löslicher Kieselsäuremenge und Dehnung erhalten.

Eine zusätzliche Möglichkeit zur Erklärung des Verbleibes gebildeter Alkalisilicat-Gele im Beton der GW2B stellt das Grauwackekorn selbst und seine baustofflichen Eigenschaften dar. Hierbei ist im Besonderen die Porosität als physikalisches Merkmal zu nennen. Poröses Gestein ist gegenüber sehr dichtem Material eher in der Lage, Reaktionsprodukte aufzunehmen und zu speichern. Eine erhöhte Kornporosität der GW2B gegenüber der GW3 würde demnach eine Einlagerung und somit gewisse Abpufferung gebildeter Alkalisilicate gewährleisten. Auch diese könnten sich somit nicht mehr an einer Betonschädigung beteiligen. Ein Vergleich zwischen dem verfügbaren Porenvolumen und dem Volumen, dass sich aus der entsprechenden Menge reaktionsfähiger Kieselsäure an Alkalisilicat-Gel bildet, müsste herangezogen werden.

Dieses Vorhaben erweist sich jedoch als äußerst problematisch. Während die Speicherkapazität eines Grauwackekorns über die (offene) Kornporosität – Untersuchungen zu diesem Kennwert nach DIN EN 1097-6 [73] bzw. DIN EN 1936 [74] ergeben für GW3 0,8 Vol.-%, für GW2B 2,0 Vol.-% – noch relativ genau beziffert werden kann, ergeben sich bei der Bestimmung des Volumens entstehender Alkalisilicat-Gele aus den Daten der chemischen Analyse erhebliche Schwierigkeiten. Hierfür sind die Kenntnisse über die detaillierte chemische Zusammensetzung solcher Gele bei ihrer Entstehung unzureichend. Darüber hinaus verändert sich deren Chemismus auch im weiteren Zeitverlauf ständig, insbesondere was den Calciumanteil betrifft. Und speziell dieser kann in entscheidendem Maße das Quellverhalten des Gels beeinflussen [46], [47], [56], [75]. Die Berechnung eines praxisnahen Zahlenwertes über das beanspruchte Volumen des aus der löslichen Kieselsäure entstehenden Reaktionsproduktes ist deshalb auch näherungsweise nahezu unmöglich. Deshalb kann nur theoretisch angenommen werden, dass die GW2B offensichtlich in der Lage ist, über ihre größeren vorhandenen offenen Porenräume ein entstehendes Mehr an Reaktionsprodukt aufnehmen zu können. Sie sollte allerdings nicht dazu imstande sein, einzig durch diesen physikalischen Mechanismus solche intensiven Schädigungen zu verhindern, wie sie im Beton der GW3 auftreten.

2. Der prinzipiell angenommene Grundsatz, dass das aus dem Gestein gelieferte reaktive SiO_2 vollständig zur Alkalisilicat-Bildung verbraucht wird, gilt primär nicht für die GW2B. Die gelösten Kieselsäureanteile gehen hier bevorzugt mit anderen Reaktionspartnern Bindungen ein. Die entstehenden Reaktionsprodukte sind nicht quellfähig und verursachen somit keine Schädigung der Betonstruktur.

Auch bei der Diskussion dieser Theorie sind die SiO_2 -Auflösung sowie die Betondehnung wieder zeitabhängig auszuwerten. Von Interesse ist dabei das gesamte frühe Stadium des Auflösungsprozesses (1. Monat). Innerhalb dieser Phase findet verstärkt die Hydratation des Zements im Beton statt. Wie im Abschnitt 2.1.3 dargelegt, besteht deshalb eventuell die Möglichkeit, dass sehr früh freigesetzte Kieselsäuremengen aus der Gesteinskörnung in die Bildung der Hydratationsprodukte mit eingebunden und dadurch „nicht betonschädigend“ chemisch umgesetzt werden. Dieser Vorgang sollte jedoch spätestens bis zum ersten Monat nach der Betonherstellung weitgehend abgeschlossen sein. In Analogie zu den Ausführungen nach sieben Tagen besteht das widersprüchliche Verhalten zwischen löslicher Kieselsäuremenge und Betondehnung jedoch auch nach Abzug der Ein-Monats-Werte der Kieselsäure weiter. Somit erklärt auch diese Betrachtungsweise nicht den Verbleib des aus GW2B freigesetzten SiO_2 im bereits erhärteten aber trotzdem ungeschädigten Beton.

Diesbezüglich stellt sich jetzt die Frage, welche Reaktionspartner neben den Alkalien und Calcium im erhärteten Beton noch für eine Reaktion mit Kieselsäure aus dem Gestein GW2B zur Verfügung stehen. In der Zementsteinporenlösung sind keine weiteren Ionen in nennenswerter Konzentration vorhanden. Da auch eine Fremdionenzufuhr von außen – zumindest bei der Nebelkammerlagerung der Laborbetone – ausgeschlossen werden kann, bleibt als zusätzlicher Ionenlieferant nur noch das Gesteinskorn selbst. Somit kommt dem Befund, inwieweit das parallel bestimmte lösliche Aluminium der Grauwacken Unterschiede im Verhalten beider Varietäten im alkalischen Milieu aufzeigt, besondere Bedeutung zu. Denn nur dieses wird in den Eluaten in eindeutig messbaren Größenordnungen zusätzlich zum SiO_2 nachgewiesen.

4.1.3 Löslichkeit von Kieselsäure und Aluminium

Hierzu soll folgende Abbildung (Abb. 4-2) zur Diskussion dienen, aus der die in Lösung gehenden Anteile an Al_2O_3 neben Kieselsäure zeitabhängig hervorgehen (Zahlenwerte lt. Tab. A - 3, Anhang, S. 152).

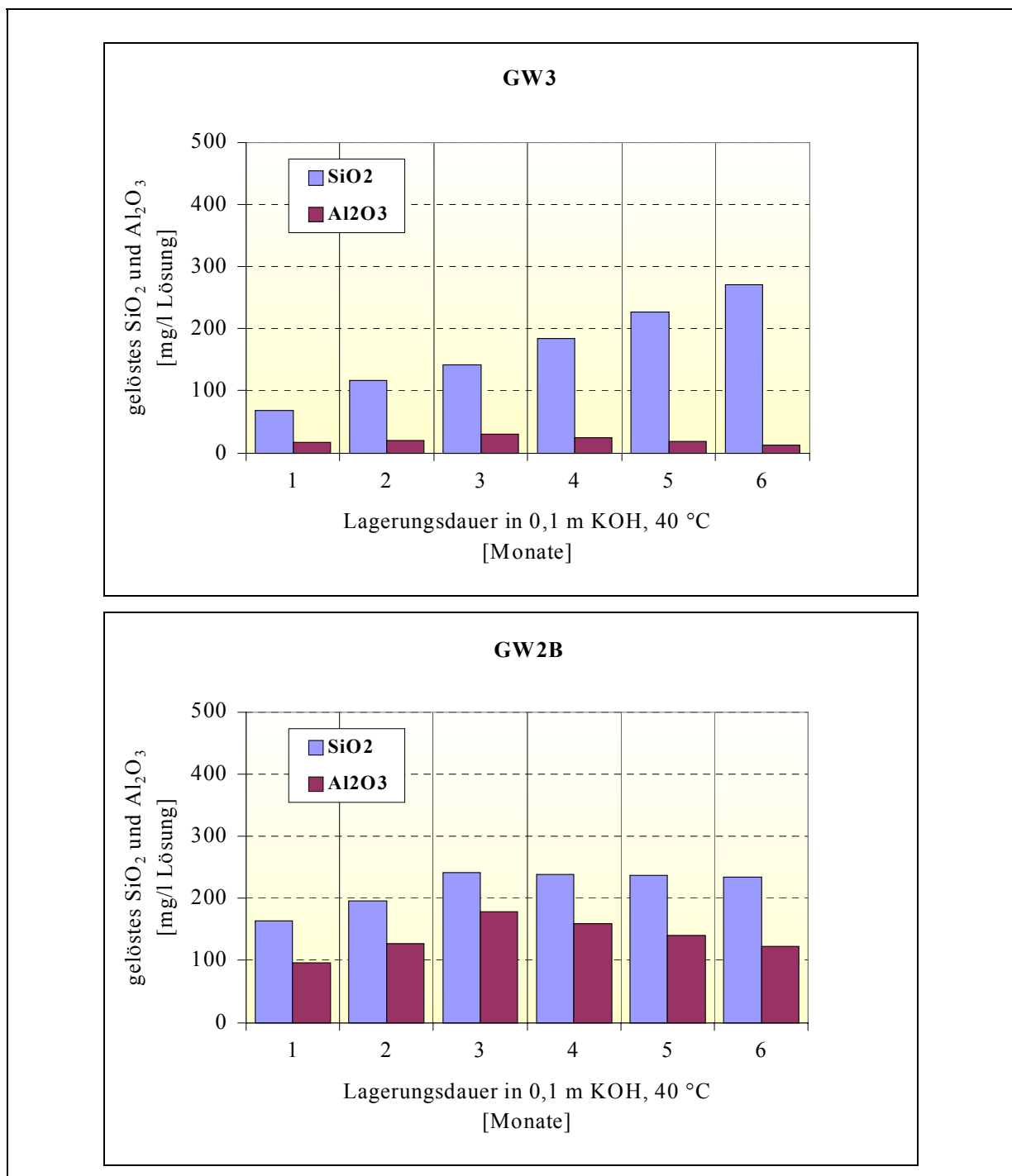


Abb. 4-2: Aus Grauwacke GW3 und GW2B gelöstes SiO_2 und Al_2O_3 nach zeitabhängiger 40 °C-Lagerung in 0,1 m KOH-Lösung (4. und 5. Lagerungsmonat interpoliert)

In Abhängigkeit der Grauwackeart sind hieraus signifikante Unterschiede hinsichtlich der Aluminiumkonzentrationen in den alkalischen Lösungen erkennbar.

Die stark betonschädigende Grauwacke GW3 setzt im ersten Monat der Einlagerung nur geringe nachweisbare Mengen an Al_2O_3 frei. Im weiteren Verlauf steigt die Al_2O_3 -Konzentration dann noch leicht an, fällt jedoch bis zum sechsten Monat wieder ab. Es liegt somit grundsätzlich deutlich mehr Kieselsäure als Aluminiumoxid im Eluat vor, wobei das Mengenverhältnis $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ mit der Lagerungsdauer stetig zugunsten der Kieselsäure anwächst.

Ein Ansteigen bzw. darauf folgendes Abfallen der Al_2O_3 -Gehalte kann bei der GW2B in Analogie zur GW3 ebenfalls beobachtet werden. Viel deutlicher fällt jedoch auf, dass bei der GW2B bereits von Beginn an relativ große Aluminiumanteile in der Lösung vorhanden sind, welche im Vergleich zur Probe der GW3 um ein Vielfaches höher nachgewiesen werden. Zwar liegen auch hier die Analysenwerte des Aluminiums stets unter denen der Kieselsäure, jedoch kann das Mengenverhältnis $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ in der Lösung diesmal wesentlich kleiner bestimmt werden.

Dieser schon auf den ersten Blick eindeutig zu registrierende Unterschied in den Lösungszusammensetzungen der Proben ist äußerst bemerkenswert, liefert er doch direkt am Gestein den Beweis, dass tatsächlich – wie bei der Betonbegutachtung vermutet wurde – ein erhöhtes Löslichkeitspotenzial von Aluminiumbestandteilen für die alkaliunempfindliche Grauwacke GW2B charakteristisch ist.

Somit begründet sich an dieser Stelle bereits, warum ab dem vierten Lagerungsmonat in der Lösung von GW2B keine weitere Erhöhung der Kieselsäurekonzentration mehr zu verzeichnen ist (vgl. Abb. 4-2, S. 73). Nach LABRID [76] wirkt nämlich das in einer alkalischen Lösung vorliegende Aluminium u. a. in der Weise, dass durch die adsorptive Anlagerung von $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ -Ionen auf vorhandenen Quarzoberflächen die Kieselsäurefreisetzung allmählich gehemmt wird. Ähnliche Zusammenhänge stellen auch BAUER und BERGER [77] fest. Dass dieser für die Auflösung von Quarzsand und Kaolinit bzw. Smectit im alkalischen Milieu postulierte Mechanismus tatsächlich für das Löslichkeitsverhalten der verwendeten Grauwacke GW2B Gültigkeit besitzt, zeigen neben den erwähnten SiO_2 -Daten in Abb. 4-2 (S. 73) auch Untersuchungsergebnisse von WEIDMÜLLER [32]. Hier wird durch vergleichende Analysen stationärer sowie kontinuierlich frisch auf das Gestein einwirkender NaOH-Lösungen nachgewiesen, dass die

Lösungsrate von Kieselsäure aus der GW2B über den Aluminiumgehalt in der Lösung entscheidend gesteuert wird. Bei Abwesenheit der löslichen Aluminiumkomponente verläuft die SiO_2 -Freisetzung aus GW2B deutlich verstärkt (vgl. Abb. 4-3).

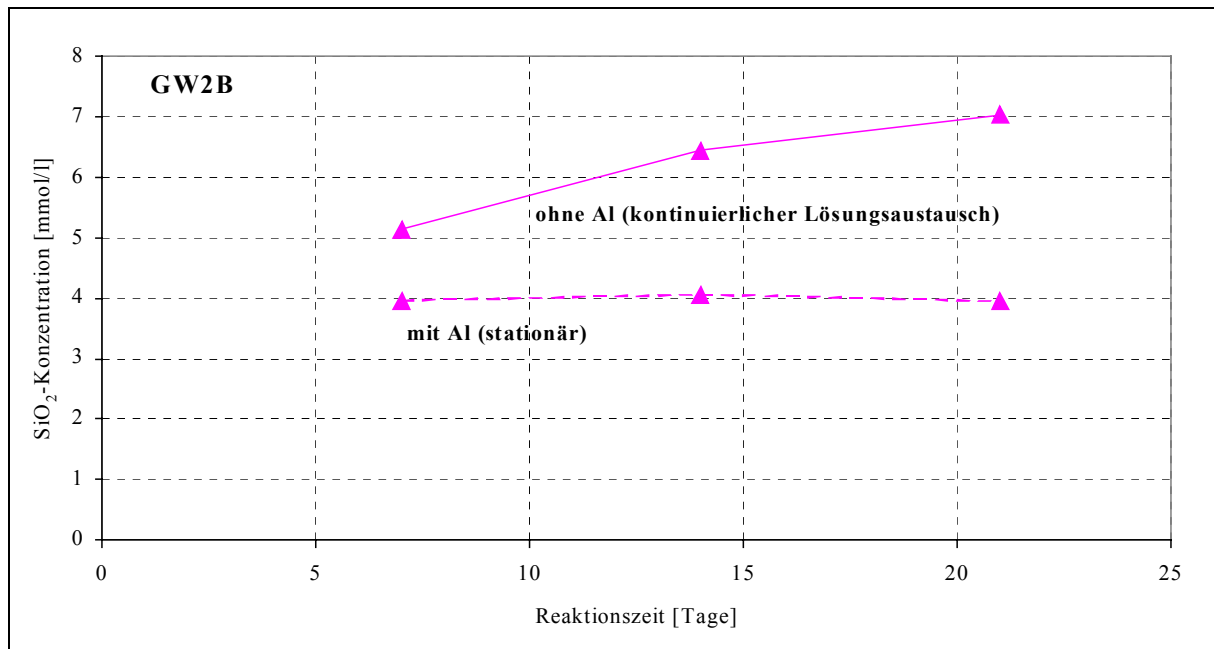


Abb. 4-3: Einfluss des Aluminiums in der Lösung auf die Kieselsäurefreisetzung von GW2B (nach [32]; Gestein pulverisiert; 0,1 m NaOH; 40 °C [stationär] bzw. 25 °C [ohne Al])

Ein steuernder Mechanismus des aus der Grauwacke freigesetzten Aluminiums ist demnach, dass dieser aus GW2B in hohen Mengen herausgelöste Bestandteil die Kieselsäurefreisetzung aus dem Gestein zu späteren Zeitpunkten hemmt.

Entscheidend für eine Inhibitorierung des aber schon früher einsetzenden Schädigungsprozesses ist jedoch nach wie vor, dass die schon zu Beginn in Lösung gebrachten Kieselsäuremengen auf nicht betonschädigende Weise gebunden werden müssen. Diesbezüglich bietet sich die Möglichkeit, dass das aus der Grauwacke GW2B in großer Menge herausgelöste Aluminium ebenfalls als bevorzugter Reaktionspartner der schon aus dem Gestein freigesetzten Kieselsäureanteile fungiert. Deshalb ist von Interesse, ob Silicium und Aluminium unter den gewählten alkalischen Bedingungen Bindungen eingehen, und wenn ja, in welchen Formen diese vorliegen.

Aus zahlreichen Literaturstellen gibt es in diesem Zusammenhang Hinweise dafür, dass eine Bildung alumosilicatischer Strukturen stattfinden sollte.

Beispielsweise beschäftigt sich eine Arbeit von WEIDMÜLLER [78] mit dem Thema der Alumosilicatbildung im alkalischen Milieu. Hier wird u. a. Korundofenfilterstaub – ein hauptsächlich aus glasigen Anteilen an SiO_2 und Al_2O_3 bestehendes Abfallprodukt der Herstellung von Schmelzkorund – mit Wasserglas bzw. NaOH-Lösung versetzt. Als Folge dessen werden innerhalb kürzester Zeit alumosilicatische Strukturen, später amorphe Natriumalumosilicatgele bzw. kristalline Zeolithe als Neubildungen in den Proben nachgewiesen.

Bei Untersuchungen zum Auflösungsverhalten von Quarz und Kaolinit durch LABRID bzw. LABRID und DUQUERROIX [76], [79] wird festgestellt, dass sich über die Ausbildung alumosilicatischer Strukturen Analcim ($\text{Na}[\text{AlSi}_2\text{O}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$) als zeolithisches Reaktionsprodukt in der alkalischen Lösungsphase neu formiert.

Dass Alumosilicate letztlich auch unter Praxisverhältnissen neben klassischen Alkalireaktionsprodukten als amorphe bzw. kristalline Neubildungen vorgefunden werden, konnten COLE et al. [80], [81] bzw. MARFIL und MAIZA [82] beweisen. Hier werden in gealterten, alkaligeschädigten Betonen zusätzlich zu amorphen Alkalisilicat-Gelen Zeolith-A-Varianten bzw. Vertreter der Heulandit-Gruppe gefunden.

Es liegt somit nahe, dass sich auch in den jetzt untersuchten Lösungen speziell der GW2B ähnliche Strukturen gebildet haben. Die im folgenden Pkt. 4.2 vorgestellten Ergebnisse der durchgeführten ^{27}Al -NMR-spektroskopischen Untersuchungen sollen darüber Aufschluss geben.

4.2 ^{27}Al -NMR-Lösungsuntersuchungen

4.2.1 Untersuchungsmethode und prinzipielle Aussagen

Die kernmagnetische Resonanzspektroskopie (NMR) eignet sich besonders zur Identifizierung von Molekülen und deren Charakterisierung in Lösungen. Ihr Prinzip beruht darauf, dass durch kurzzeitige Radiofrequenzimpulse die kernmagnetische Resonanz von sich in einem statischen Magnetfeld befindlichen Atomkernen angeregt wird. Die entstehenden magnetischen Wechselfelder bei Relaxation der Probe können mit Hilfe einer Induktionsspule als Kerninduktionsstrom nachgewiesen werden, der im Empfängerteil des Spektrometers verstärkt wird. Mit Hilfe eines Rechners werden diese Signale dann in NMR-Spektren

transformiert, in denen Intensitätsmaxima (sog. Peaks) bei unterschiedlicher chemischer Verschiebung jeweils die chemische Umgebung des Atomkerns im Molekül charakterisieren [83].

Zur Klärung der Frage, in welchen Bindungsformen das aus den Grauwacken herausgelöste Aluminium in der alkalischen Lösung vorliegt, wurden im Bereich Geophysik der Universität Leipzig ^{27}Al -NMR-Untersuchungen an ausgewählten Eluaten durchgeführt. Hierfür dienten die nach Pkt. 4.1.1 hergestellten, gelagerten und filtrierten Lösungen (40 °C-Lagerung) der Proben im Korngrößenbereich von 0,25 mm bis 0,5 mm. Die NMR-Spektren wurden nach ein-, zwei- und dreimonatiger Lagerungsdauer gemessen.

Die Auswertung der Spektren ist der Dissertation von WEIDMÜLLER [32] entnommen.

4.2.2 Nachzuweisende Bindungsformen des Aluminiums als Alumosilicat

In Abb. 4-4 (S. 78) sind die kernmagnetischen Resonanzspektren der ^{27}Al -Kerne in den Lösungen von GW3 und GW2B nach ein bis drei Monaten Lagerungsdauer vergleichend gegenübergestellt.

Das in beiden Spektren eindeutig zu erkennende Signal bei ca. 80 ppm wird dabei von den bereits erwähnten, für die Steuerung der Kieselsäurefreisetzung aus dem Gestein verantwortlichen $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ -Ionen verursacht. Schließt man aus der Intensität der Peaks auf die Quantität dieser Ionenspezies, lässt sich feststellen, dass in der Lösung der GW2B im Gegensatz zur GW3 stets größere Mengen solcher Aluminationen vorliegen.

Besonders auffällig sind aber auch die breiten asymmetrischen Signale, die sich bei geringerer chemischer Verschiebung einstellen. Durch sie werden zweifelsfrei – und zwar bei beiden Grauwackevarietäten – die vermuteten alumosilicatischen Strukturen in den Lösungen nachgewiesen. Im Speziellen handelt es sich dabei um folgende Komplexanionenspezies:

- $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{OSi})^-$ bzw.
- $\text{Al}(\text{OH})_2(\text{OSi})_2^-$,

d. h., es liegen alumosilicatische Strukturen mit variablen Al/Si-Verhältnissen vor.

Somit wird gezeigt, dass als zweiter steuernder Mechanismus schon zu Beginn des Auflösungsprozesses das aus Grauwacken infolge alkalischer Beanspruchung herausgelöste Aluminium in der Weise wirksam wird, dass es die ebenfalls bereits in

Lösung vorliegende Siliciumkomponente über die Bildung von aluminosilicatischen Strukturen chemisch bindet.

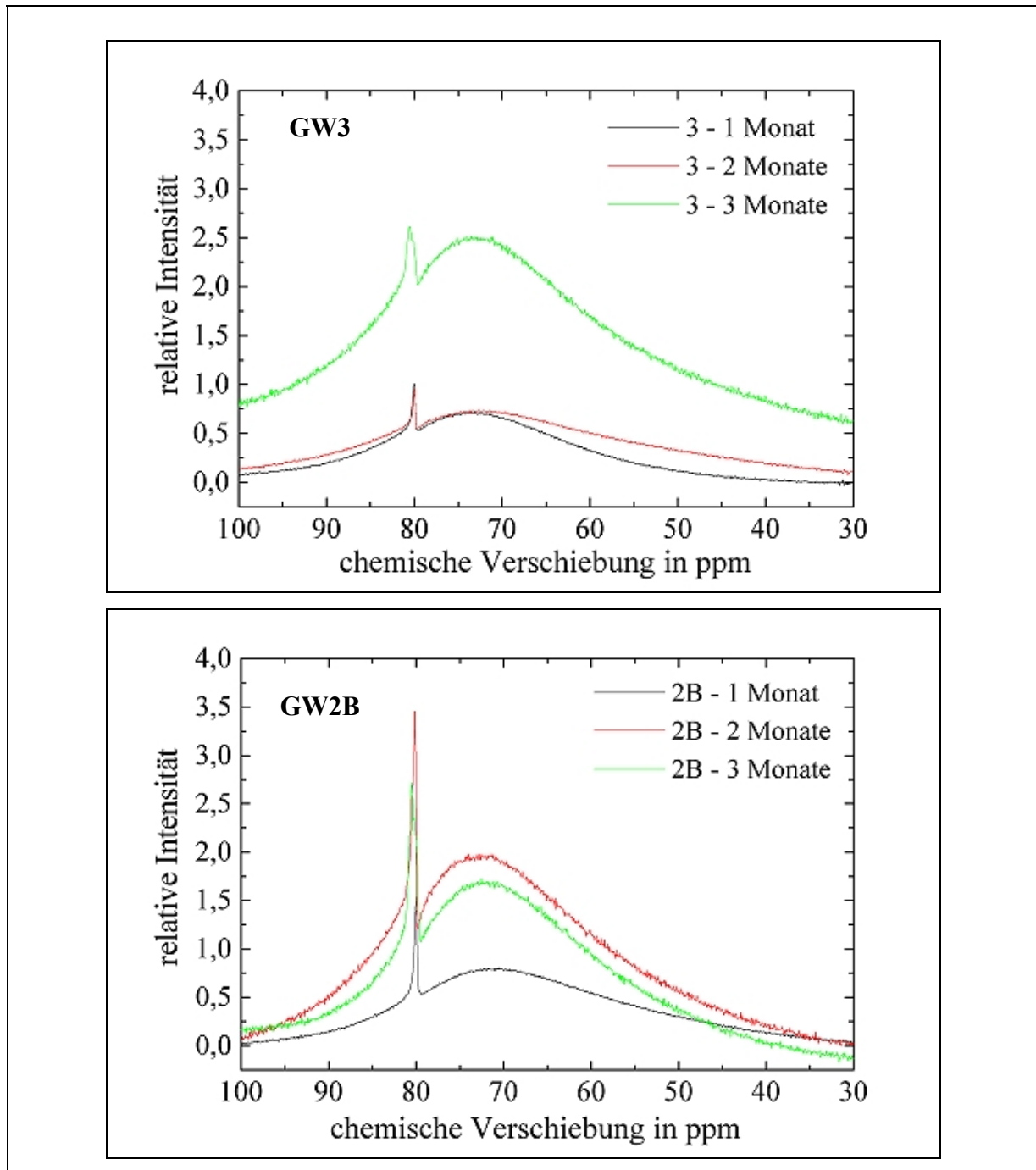


Abb. 4-4: ^{27}Al -NMR-Spektren der 0,1 m KOH-Lösungen von GW3 und GW2B (Korngruppe 0,25/0,5) nach zeitabhängiger Lagerung bei 40 °C (aus [32])

Da in den Eluaten der GW2B bekanntlich frühzeitig ein vergleichsweise hohes Aluminium- zu Kieselsäureverhältnis vorliegt, sollte die Formierung solcher komplexer aluminosilicatischer Strukturen hier verstärkt stattfinden. Dies wird durch den Verlauf der entsprechenden Kurve

in Abb. 4-4 (S. 78) nach zwei Monaten Lagerung bestätigt. Doch auch in der Lösung der Grauwacke GW3 findet einen Monat später eine intensive Komplexbildung statt, währenddessen zum gleichen Zeitpunkt bei der GW2B interessanterweise wieder eine Abnahme zu verzeichnen ist. Diese Abnahme, die hinsichtlich des Aluminiums gleichermaßen auch schon bei den nasschemischen Lösungsanalysen zu beobachten war, kann nur dadurch bedingt sein, dass die alumosilicatischen Komplexanionen in feste Reaktionsprodukte eingebaut werden, die aus der Lösung ausfallen. Diese verbleiben somit im Filtrerrückstand und werden bei der chemischen Analyse der Lösung nicht mit erfasst. Aufgrund der beschriebenen Zusammenhänge sollte es sich dabei mit hoher Wahrscheinlichkeit um amorphe Alumosilicate als Vorstufen einer Zeolithbildung bzw. bereits um kristalline Zeolithe selbst handeln.

Zwar konnte deren Bildung durch eine Charakterisierung der entsprechenden Rückstände innerhalb dieser Untersuchungen nicht bestätigt werden, jedoch gelingt dies unter extremeren Versuchsbedingungen bei Anwesenheit von Natriumionen in der Lösung. Bei einer Temperatur von 80 °C und Lagerung in 2 m NaOH-Lösung über drei Wochen werden bei den Grauwacken GW3 und GW2B im Lösungsrückstand direkt (röntgenographisch) kristalline Natrium-Zeolithe nachgewiesen [32].

Diese Zeolithbildung ist der dritte Mechanismus einer Steuerung der in Lösung vorliegenden Kieselsäuremenge durch das Aluminium, wodurch sich die Gesamtkonzentration an SiO_2 aber auch Aluminium selbst in der Lösung verringert.

4.2.3 Bedeutung der Ergebnisse hinsichtlich des Grauwackeschädigungsmechanismus

Der für das Verständnis der Alkaliempfindlichkeit einer Grauwacke entscheidende Punkt des zumindest nachweislich auch unter „normalen“ Betonbedingungen früh einsetzenden Prozesses der alumosilicatischen Komplexbildung in der Lösungsphase ist, dass diese Strukturen im Gegensatz zu den klassischen Alkalisilicaten nicht quellfähig sind. Somit werden freie Kieselsäureionen gebunden, ohne eine Schädigung der Betonstruktur zu verursachen. Dieser Prozess ist gegenüber der Variante einer Einbindung von SiO_2 in die Hydratationsprodukte des Zementes auch nicht zeitlich begrenzt. Vielmehr kann reaktive Kieselsäure jetzt auch im erhärteten Beton so lange auf nicht schädigende Weise chemisch umgesetzt werden, wie entsprechende Mengen an Aluminium in der Lösung vorhanden sind.

Somit würde sich die Alkaliunempfindlichkeit der GW2B im Beton trotz der hohen löslichen Kieselsäureanteile des Gesteins damit erklären lassen, dass die in der Lösungsphase der GW2B vorliegenden relativ hohen Aluminiumgehalte dazu imstande sind, fast die gesamte aus dem Korn lösliche Kieselsäure durch die Bildung von komplexen alumosilicatischen Strukturen bzw. festen alumosilicatischen Reaktionsprodukten ohne betonschädigende Wirkung zu binden. Eventuell darüber hinaus vorliegende „überschüssige“ Anteile an SiO_2 dürften nicht ausreichen, um in Form von Dehnungen messbare Schädigungsreaktionen infolge einer dann einsetzenden Alkalisilicat-Gel-Bildung zu bewirken.

Im Gegensatz dazu müssten die nachgewiesenen geringen löslichen Aluminiumanteile der GW3 lediglich dazu in der Lage sein, nur einen Bruchteil der sich in Lösung befindlichen Kieselsäuremenge über diesen Mechanismus „nicht betonschädigend“ binden zu können. Der sich so einstellende SiO_2 -Überschussanteil bei der GW3 würde somit fast während des gesamten Lagerungszeitraumes deutlich höher als bei GW2B liegen. Eine intensivere Betonschädigung wäre aufgrund sich dadurch vermehrt ausbildender quellfähiger Alkalisilicat-Gele die zwingende Folge.

Als entscheidende Schlussfolgerung hieraus ergibt sich, dass nur der Anteil der Kieselsäure, der nicht durch das Aluminium über eine alumosilicatische Komplexbildung in der Lösungsphase gebunden wird („Kieselsäureüberschuss“) eine Betonschädigung begünstigen und so möglicherweise als direktes chemisches Kriterium für die unterschiedlichen Alkaliempfindlichkeiten von GW3 und GW2B herangezogen werden kann.

Inwieweit dieser Grundsatz bei den verwendeten Grauwacken tatsächlich Gültigkeit besitzt, wird im folgenden Pkt. 5 durch den direkten Vergleich der zeitlichen Verläufe von überschüssigem SiO_2 und zugehöriger Betondehnung geprüft.

5 Zusammenhang zwischen den gelösten Bestandteilen der Grauwacken und deren Betonschädigungspotenzial

5.1 Quantifizierung der SiO_2 -Überschussanteile in Lösung

Um eine direkte Gegenüberstellung von Kieselsäureüberschussanteilen und Betondehnungswerten vornehmen zu können, ist es notwendig, die über eine alumosilicatische Komplexbildung hinaus vorliegenden SiO_2 -Anteile in der Lösung zu quantifizieren.

Als Grundlage hierfür kann folgender Zusammenhang gelten:

$$\text{SiO}_{2\text{üb}} = \text{SiO}_{2\text{ges}} - \text{SiO}_{2\text{geb}} \quad (\text{Gl. 6})$$

mit: $\text{SiO}_{2\text{üb}}$... in der Lösungsphase der Grauwacke vorliegender SiO_2 -Anteil, der nicht über eine alumosilicatische Komplexbildung verbraucht wird in [mg/l];
 $\text{SiO}_{2\text{ges}}$... in der Lösungsphase der Grauwacke vorliegender Gesamt- SiO_2 -Anteil in [mg/l];
 $\text{SiO}_{2\text{geb}}$... in der Lösungsphase der Grauwacke vorliegender SiO_2 -Anteil, der über eine alumosilicatische Komplexbildung nicht betonschädigend gebunden wird in [mg/l].

Dabei ist der aus den Grauwacken GW3 und GW2B lösliche Gesamtkieselsäureanteil ($\text{SiO}_{2\text{ges}}$) aus den Löslichkeitsuntersuchungen nach Pkt. 4.1.2 bereits bekannt. Es liegen bisher jedoch keine Informationen darüber vor, wie viel der vorhandenen Kieselsäuremengen tatsächlich effektiv mit dem Aluminium in alumosilicatische Strukturen eingebaut werden ($\text{SiO}_{2\text{geb}}$).

Neben der Kieselsäuremenge steht aus den Löslichkeitsuntersuchungen auch der Gesamtgehalt der Lösung an Aluminium ($\text{Al}_2\text{O}_{3\text{ges}}$) zur Verfügung. Da davon ausgegangen werden kann, dass der aluminiumgebundene SiO_2 -Anteil ein Vielfaches des in Lösung befindlichen Gesamtaluminiumgehaltes beträgt, gilt:

$$\text{SiO}_{2\text{geb}} = n \cdot \text{Al}_2\text{O}_{3\text{ges}} \quad (\text{Gl.7})$$

Dabei repräsentiert n einen Faktor, der aussagt, wie viele SiO_2 -Anteile effektiv einem Al_2O_3 -Anteil für eine Alumosilicatbildung angerechnet werden können. Dieses $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis kann nur über die Kenntnis der quantitativen Verteilung der Al-O-Si-Bindungsverhältnisse ermittelt werden.

Hierfür können erneut die Ergebnisse der ^{27}Al -NMR-spektroskopischen Untersuchungen herangezogen werden.

5.1.1 Ermittlung des anrechenbaren $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnisses

Aus der ^{27}Al -NMR geht hervor, dass das gelöste Aluminium die in Lösung vorliegende Siliciumkomponente in den Anfangsstadien der Reaktion in einem Molverhältnis von $\text{Al}/\text{Si} = 1/1$ ($\text{Al}(\text{OH})_3(\text{OSi})^-$) bzw. $\text{Al}/\text{Si} = 1/2$ ($\text{Al}(\text{OH})_2(\text{OSi})_2^-$) chemisch bindet. Es wird aber auch gezeigt, dass freie $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ -Ionen vorliegen, an die kein Silicium angelagert ist.

Nach WEIDMÜLLER [32] kann neben dieser qualitativen Interpretation der Kurven ebenfalls eine Abschätzung der Quantität der nachgewiesenen Bindungsformen des Aluminiums vorgenommen werden. Dazu werden die gemessenen Spektren im Bereich von 82 ppm – 65 ppm zunächst in für die jeweilige Anionenspezies repräsentative Lorentzlinien zerlegt. Am Beispiel der Zwei-Monats-Messung der GW2B wird diese Vorgehensweise in Abb. 5-1 veranschaulicht.

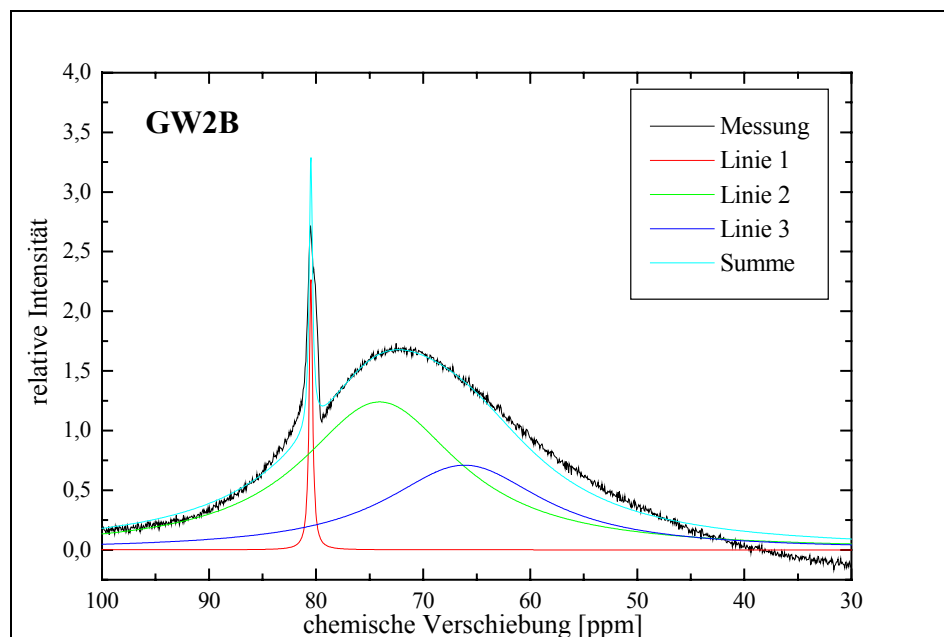


Abb. 5-1: Anpassung von drei Lorentzlinien im Bereich der chemischen Verschiebung von 82 ppm-65 ppm für GW2B nach zwei Monaten Lagerungsdauer (nach [32])

Als Zuordnung zu den Linien gilt:

Linie 1 = $\text{Al}(\text{OH})_4^-$;

Linie 2 = $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{OSi})^-$;

Linie 3 = $\text{Al}(\text{OH})_2(\text{OSi})_2^-$.

Anhand der Flächenwerte dieser Linien können dann Aussagen dazu getroffen werden, in welchen Mengenanteilen die jeweiligen Bindungsformen des Aluminiums in den Lösungen von GW3 und GW2B zu den unterschiedlichen Lagerungszeitpunkten vorhanden sind. Die ermittelten Flächenwerte, deren Auswertung rein anteilmäßig erfolgen soll, sind im Diagramm der Abb. 5-2 (S. 84) dargestellt (Zahlenwerte lt. Tab. A - 5, Anhang, S. 154).

Danach zeigt sich generell eine beeindruckende Dominanz der alumosilicatischen Komplexe in der Lösungsphase der Grauwacken. Zu jedem Zeitpunkt der Lagerung liegt – und das bei beiden Grauwacken – der Großteil an gelöstem Aluminium in siliciumkoordinierter Form vor. Konkret wird durch 93 bis 98 Prozent des Gesamtaluminiumanteils in der Lösung eine Bindung der freien Siliciumkomponente gewährleistet (vgl. Tab. 5-1).

Tab. 5-1: Prozentuale Anteile der Aluminiumkoordinationen am Gesamtaluminiumgehalt in den Lösungen von GW3 und GW2B

Grauwacke	Lagerungs- monat	$\text{Al}(\text{OH})_4^-$	$\text{Al}(\text{OH})_3(\text{OSi})^-$ → Al/Si = 1/1	$\text{Al}(\text{OH})_2(\text{OSi})_2^-$ → Al/Si = 1/2
GW3	1	3	65	32
	2	2	58	40
	3	3	59	38
GW2B	1	5	58	37
	2	5	63	33
	3	7	64	29

Darüber hinaus kann festgestellt werden, dass ebenfalls zu jeder Zeit und bei beiden Grauwackevarietäten ein Überschuss an Alumosilicatkomplexen mit einem Al/Si-Molverhältnis von 1/1 vorliegt. Der Anteil der Verbindungen mit einem Verhältnis von Al/Si = 1/2 ist dementsprechend stets geringer. Prozentual in deutlich geringeren Anteilen (2 bis 7 Prozent) liegen die Gehalte der Lösungen an $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ -Anionen.

Hinsichtlich der zeitlichen Veränderung der alumosilicatischen Komplexe lassen sich einige Tendenzen ableiten. So nimmt in der Lösung der GW3 die im Molverhältnis Si/Al = 1/1

existierende Anionenspezies mit der Zeit prozentual ab. Dagegen ist bei den $\text{Al}(\text{OH})_2(\text{OSi})_2^-$ -Ionen ein Zuwachs zu verzeichnen.

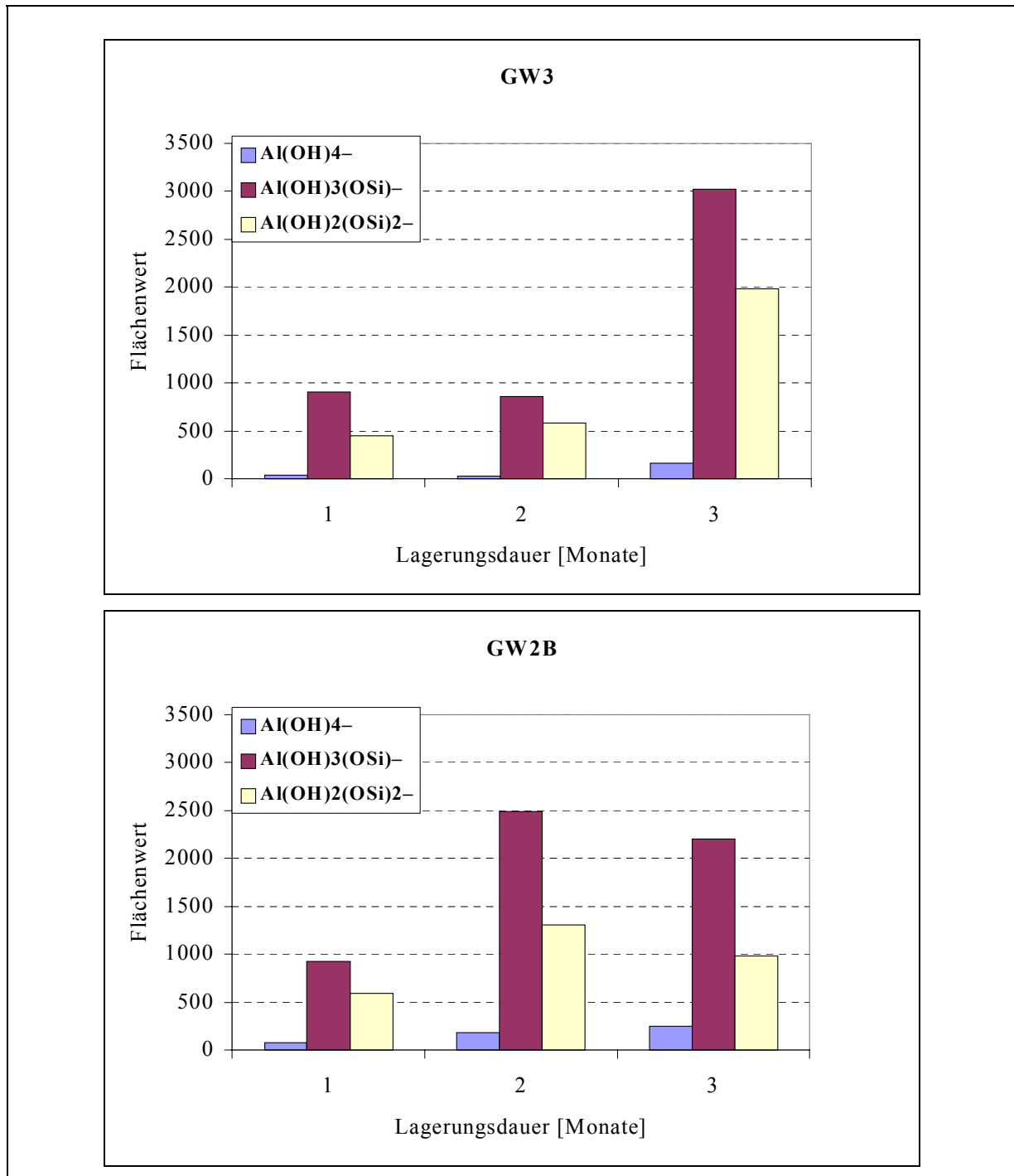


Abb. 5-2: Flächenwerte der angepassten Lorentzlinien zur Abschätzung der quantitativen Gehalte der Aluminiumkoordinationen in den Lösungen von GW3 und GW2B (nach [32])

Demgegenüber gegenläufig verhalten sich die Alumosilicatstrukturen in den GW2B-Lösungen. Schon zu Beginn vorhandene hohe lösliche Aluminiumgehalte im Eluat führen

hier offensichtlich dazu, dass entsprechend eher bereits solche Komplexe gebildet werden, die eine Bindung von zwei Siliciumanteilen gewährleisten. Jedoch vermindert sich deren prozentualer Anteil in der Lösung bis zum dritten Lagerungsmonat wieder, was in Analogie zum Punkt 4.2.2 auf das Ausfallen fester alumosilicatischer Reaktionsprodukte zurückgeführt werden kann. Dementsprechend erhöht sich mit fortschreitender Reaktionszeit in diesem Fall die Konzentration an $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{OSi})^-$ -Ionen.

Allgemein kann man jedoch bezüglich dieses gegenläufigen Umverteilungsprozesses der Ionengehalte in den Lösungen die Aussage treffen, dass sowohl bei einer Grauwacke zu unterschiedlichen Zeitpunkten als auch zwischen den Lösungen von GW3 und GW2B nur relativ geringe Schwankungsbreiten hinsichtlich der prozentualen Konzentrationsverhältnisse der Alumosilicatkomplexe vorliegen. Diese können nach Tab. 5-1 (S. 83) mit maximal ca. 10 Prozent angegeben werden.

Da die anteiligen Verteilungen der unterschiedlichen Komplexanionenspezies in den Lösungen nunmehr bekannt sind, kann eine Ermittlung des auf den löslichen Gesamtaluminiumgehalt bezogenen effektiven Al/Si-Bindungsverhältnisses vorgenommen werden.

Am Beispiel der GW3 nach einem Monat Lagerungsdauer kann somit davon ausgegangen werden, dass ein Anteil von 3 Mol-% am Gesamtgehalt der Lösung an Aluminium in Form von $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ -Anionen vorliegt. Dieser trägt somit nicht zur Siliciumbindung bei und wird mit dem Faktor 0 berücksichtigt. 65 Mol-% des Aluminiums binden jeweils einen in der Lösung vorliegenden Siliciumteil (Faktor 1). An die restlichen 32 Mol-% Aluminium lagern sich je zwei Teile Silicium an (Faktor 2).

Daraus ergibt sich ein durch den löslichen Gesamtaluminiumgehalt in der Lösung effektiv gebundener molarer Si-Anteil (Si_{geb}) zu:

$$\text{Si}_{\text{geb}} = 0,03 \cdot 0 + 0,65 \cdot 1 + 0,32 \cdot 2$$

$$\underline{\text{Si}_{\text{geb}} = 1,29}$$

Das bedeutet, dass effektiv 1,29 Mol Silicium durch ein Mol Aluminium in der Lösung gebunden werden, was einem für eine Alumosilicatbildung anrechenbaren molaren Verhältnis von $\text{Si}/\text{Al} = 1,29/1$ entspricht.

Alle weiteren so ermittelten abzugsfähigen Si/Al-Verhältnisse können der Tab. 5-2 (S. 86) entnommen werden.

Tab. 5-2: Für eine Alumosilicatbildung anrechenbare molare Si/Al-Verhältnisse in den Lösungen von GW3 und GW2B in Abhängigkeit der Zeit

	1 Monat	2 Monate	3 Monate
GW3	1,29/1	1,38/1	1,35/1
GW2B	1,32/1	1,29/1	1,22/1

Durch stöchiometrisches Umrechnen dieser Molverhältnisse erhält man die äquivalenten Werte bezogen auf die Masse von Silicium- bzw. Aluminiumoxid (vgl. Tab. 5-3). Diese Zahlen entsprechen dem für die Berechnung von $\text{SiO}_{2\text{geb}}$ benötigten Faktor n .

Tab. 5-3: Für eine Alumosilicatbildung anrechenbare massenbezogene $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnisse in den Lösungen von GW3 und GW2B in Abhängigkeit der Zeit (Faktor n)

	1 Monat	2 Monate	3 Monate
GW3	1,52/1	1,62/1	1,59/1
GW2B	1,55/1	1,52/1	1,44/1

Die Daten belegen eindrucksvoll, dass nur relativ geringe Differenzen zwischen den zu berücksichtigen $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältniszahlen hinsichtlich der Zeitabhängigkeit einerseits, aber auch der Grauwackespezies andererseits feststellbar sind. Dieser Befund ist für die weitere Verfahrensweise der Kieselsäureüberschussberechnung von entscheidender Bedeutung. Somit kann nämlich folgende vereinheitlichende Betrachtungsweise angenommen werden:

Der alumosilicatische Komplexbildungsprozess verläuft in der Lösungsphase der Grauwacken hinsichtlich der quantitativen Siliciumbindung durch das Aluminium annähernd gleich. Das in der Lösungsphase vorliegende Aluminium bindet die ebenfalls gelöste Siliciumkomponente in einem auf den löslichen Gesamtaluminiumgehalt bezogenen relativ konstanten $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis. Dieser Prozess gilt für die alkaliempfindliche GW3 und die alkaliunempfindliche GW2B gleichermaßen und wird von der in Lösung vorliegenden Gesamtlösungsrate an Aluminium und Silicium sowie dem Zeitpunkt des In-Lösung-Gehens der Bestandteile nur unwesentlich beeinflusst.

Das mittlere $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis, durch das eine Alumosilicatbildung in der alkalischen Lösung gewährleistet wird, beläuft sich nach den Daten aus Tab. 5-2 (S. 86) auf 1,54/1. Da sich jedoch auch Werte einstellen, die unter diesem Mittel liegen – beispielsweise in der

GW2B-Lösung nach drei Monaten mit 1,44/1 –, soll bei den jetzt durchzuführenden Berechnungen der Variablen $\text{SiO}_{2\text{geb}}$ von einem allgemein gültigen massebezogenen $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Bindungsverhältnis von 1,4/1 ausgegangen werden.

Da unter dieser Herangehensweise bei der Ermittlung des gebundenen SiO_2 -Anteils weniger Siliciumanteile berücksichtigt werden, entsteht letztlich ein höherer SiO_2 -Überschuss. Somit liegt das angenommene Verhältnis hinsichtlich eines möglichen Schädigungsbeitrages der Kieselsäure auf der sicheren Seite.

5.1.2 Alumosilicatisch gebundene Kieselsäure ($\text{SiO}_{2\text{geb}}$)

Das bestimmte Masseverhältnis $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,4/1$ in der Lösung, das für eine nicht betonschädigende alumosilicatische Komplexbildung angesetzt werden kann, erlaubt nunmehr die Ermittlung der Variablen $\text{SiO}_{2\text{geb}}$ nach:

$$\text{SiO}_{2\text{geb}} = n \cdot \text{Al}_2\text{O}_{3\text{ges}} \quad (\text{Gl. 8})$$

mit $n = 1,4$.

Grundlage für die Formulierung dieses Zusammenhangs ist, dass die Messwerte der ^{27}Al -NMR-spektroskopischen Untersuchungen quantitativ mit den Löslichkeitsdaten der komplexometrischen Aluminiumbestimmung vergleichbar sind. Das heißt, die absolute Summe der mittels ^{27}Al -NMR nachgewiesenen Anionenformen des Aluminiums muss genau der Menge an löslichem Al_2O_3 entsprechen, die bei der Komplexometrie äquivalent in M.-% bestimmt wird. Voraussetzung dafür ist, dass die in der Lösung vorliegenden $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ -, $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{OSi})^-$ - sowie $\text{Al}(\text{OH})_2(\text{OSi})_2^-$ -Ionen bei der Verfahrensweise der chemischen Analyse (vgl. Pkt. 4.1.1.2) vollständig aufgeschlossen werden und sich die dann freien Aluminiumionen an der Bildung des Nachweiskomplexes beteiligen können.

Da der Aluminiumnachweis im sauren pH-Wert-Bereich stattfindet, trifft dies für die reinen Aluminationen mit größter Wahrscheinlichkeit zu. ^{27}Al -NMR-Untersuchungen an für die Analyse präparierten Lösungen (beispielhaft GW2B in Abb. 5-3, S. 88) bestätigen dies und zeigen eine deutliche Abnahme der Peaks der $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ -Ionen gegenüber der Ausgangslösung.

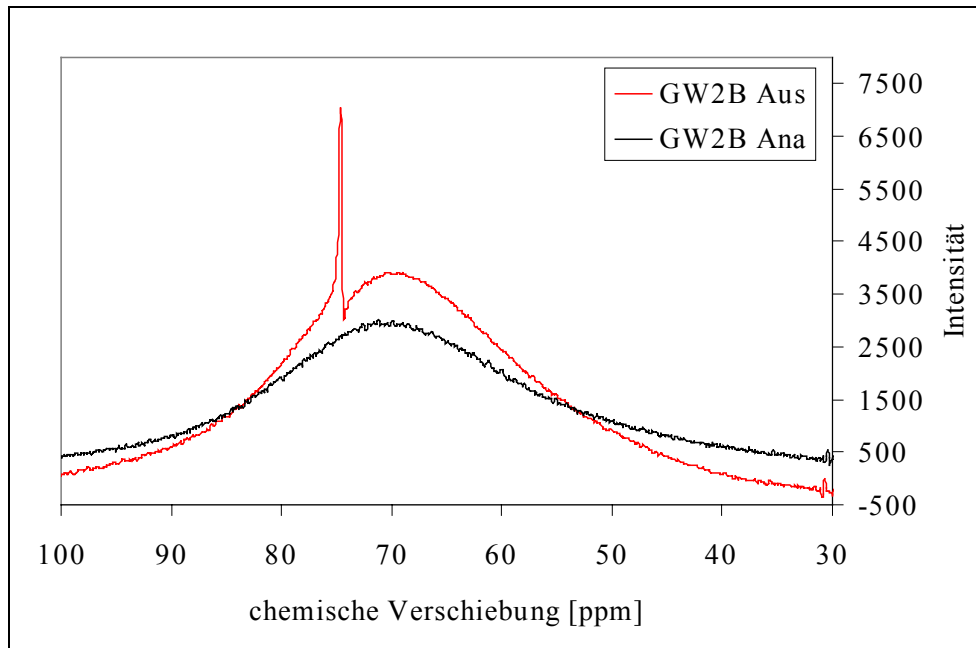


Abb. 5-3: ^{27}Al -NMR-Spektren von 0,1 m KOH-Lösungen der GW2B (Korngruppe 0,25/0,5) nach einmonatiger Lagerung bei 40 °C; Aus...Ausgangslösung, Ana...Analysenlösung

Doch auch die alumosilicatischen Komplexe sind im sauren Milieu nicht stabil. Hier ist nach Abb. 5-3 eine Verschiebung bzw. Intensitätsverringering zu registrieren, die durch den Einfluss der Nachweisreagenzien bewirkt wird. Dadurch wird zwar angezeigt, dass diese Strukturen offensichtlich nur zu einem gewissen Teil aufgeschlossen werden, durch den Einfluss des Siedens der Lösung während der Titration – bei der NMR nicht erfasst – sollte dieser Zerstörungsprozess jedoch weiter intensiviert werden. Zumindest näherungsweise kann somit von einem letztlich vollständigen Aufschluss ausgegangen werden.

Folglich lassen sich für GW3 und GW2B geltende, alumosilicatisch gebundene SiO_2 -Anteile aus den Gesamtaluminiumgehalten in der Lösung nach Gl. 8 berechnen. Die Ergebnisse sind in Tab. 5-4 (S. 89) dargestellt.

Bedingt durch hohe lösliche Aluminiumgehalte ergeben sich ebenfalls wesentlich höhere Anteile an gebundener Kieselsäure für die Lösungen der GW2B. Bei der GW3 liegen die Werte für $\text{SiO}_{2\text{geb}}$ dagegen in deutlich geringeren Bereichen. Diese Unterschiede sind offensichtlich und müssen sich maßgeblich auf den überschüssigen Kieselsäureanteil auswirken.

Tab. 5-4: Berechnung von $\text{SiO}_{2\text{geb}}$ aus $\text{Al}_2\text{O}_{3\text{ges}}$ in den Lösungen von GW3 und GW2B

Grauwacke	Lagerungs- monat	$\text{SiO}_{2\text{geb}} =$ [mg/l]	n	$\cdot \text{Al}_2\text{O}_{3\text{ges}}$ [mg/l]
GW3	1	23,8	1,4	17,0
	2	27,9		19,9
	3	42,0		30,0
	6	18,8		13,4
GW2B	1	134,1	1,4	95,8
	2	177,5		126,8
	3	248,8		177,7
	6	171,2		122,3

5.1.3 Überschüssige Kieselsäure ($\text{SiO}_{2\text{üb}}$)

Mit der Kenntnis der durch Aluminium gebundenen SiO_2 -Anteile lassen sich die Kieselsäuregehalte in den Lösungen der Grauwacken ermitteln, die theoretisch als überschüssige Anteile für eine schädigende Reaktion mit den Alkalien zu Alkalisilicat-Gel zur Verfügung stehen sollten. Aus Tab. 5-5 gehen diese quantitativ hervor.

Tab. 5-5: Berechnung von $\text{SiO}_{2\text{üb}}$ aus $\text{SiO}_{2\text{ges}}$ und $\text{SiO}_{2\text{geb}}$

Grauwacke	Lagerungs- monat	$\text{SiO}_{2\text{üb}} =$ [mg/l]	$\text{SiO}_{2\text{ges}} -$ [mg/l]	$\text{SiO}_{2\text{geb}}$ [mg/l]
GW3	1	44,4	68,2	23,8
	2	88,8	116,7	27,9
	3	99,4	141,4	42,0
	6	251,4	270,2	18,8
GW2B	1	29,1	163,2	134,1
	2	19,1	196,6	177,5
	3	~0,0	241,1	248,8
	6	63,4	234,6	171,2

Aus dieser Interpretation heraus lassen sich die überschüssigen SiO_2 -Anteile der Lösungen von GW3 und GW2B direkt formulieren und den durch eine Alumosilicatbildung gebundenen (schraffierte Bereiche) grafisch gegenüberstellen (Abb. 5-4, S. 90).

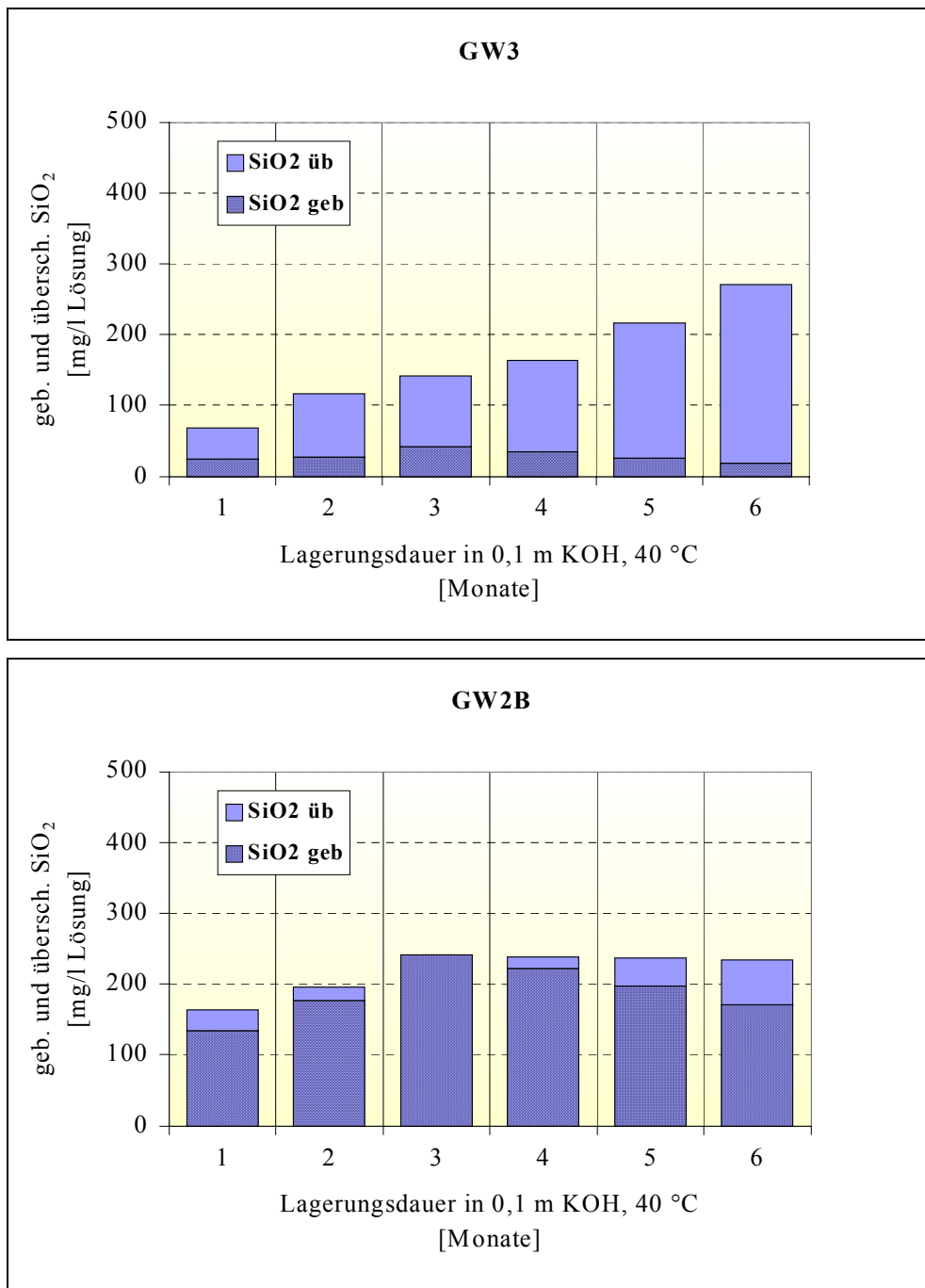


Abb. 5-4: Gesamtkieselsäuregehalte in den Lösungen von GW3 und GW2B mit Anteilen an gebundenem sowie überschüssigem SiO₂ (4. und 5. Lagerungsmonat interpoliert)

Die für die Diagramme gewählte Darstellungsweise orientiert sich an Abb. 4-1 (S. 68) und veranschaulicht so gleichermaßen die anteiligen Verteilungen beider SiO₂-Spezies am Gesamtkieselsäuregehalt in der Lösung.

Es kann festgestellt werden, dass bei der GW3-Lösung im ersten Lagerungsmonat die anfangs noch relativ geringen Gesamtkieselsäureanteile zu einem Drittel in gebundener Form

vorliegen. Der daraufhin zu beobachtende Anstieg des gesamten löslichen SiO_2 einen Monat später erfolgt jedoch ohne eine zeitlich parallele Zunahme dieser gebundenen SiO_2 -Anteile, weshalb nun schon deutlich mehr freies überschüssiges SiO_2 existiert. Im weiteren Zeitverlauf des Lösungsprozesses stellt sich dann ab dem vierten Monat der Lagerung eine gegenläufige Tendenz in der Weise ein, dass $\text{SiO}_{2\text{geb}}$ konstant abnimmt, währenddessen $\text{SiO}_{2\text{üb}}$ proportional anwächst. Es entstehen somit im Verlauf der Lagerung in der Lösungsphase der hoch alkaliempfindlichen GW3 hohe Kieselsäureüberschussanteile.

Vollkommen konträre Verhältnisse spiegeln sich in den Lösungen der alkaliunempfindlichen GW2B wider. Durch die relativ großen Mengen an Aluminium in der Lösung wird fast während des gesamten Lagerungszeitraumes der Großteil der löslichen Kieselsäure alumosilicatisch gebunden. Dies geschieht, obwohl der Gesamtanteil an SiO_2 in den Anfangsmonaten sogar noch deutlich über dem der GW3 liegt. Teilweise werden hier zwar merkliche Anteile an überschüssigem SiO_2 bestimmt, diese bewegen sich jedoch gegenüber der GW3 in einem deutlich geringeren Bereich.

Hinsichtlich einer Korrelation von direkt am Gestein gewonnenen Löslichkeitsdaten mit dem anhand von Dehnungen gemessenen Schädigungspotenzial der Grauwacken im Beton analog zu Pkt. 4.1.2 ergibt sich somit tatsächlich eine vollkommen neue Diskussionsgrundlage.

Deshalb können nunmehr statt der gesamten löslichen SiO_2 -Anteile insbesondere diejenigen Kieselsäuremengen für diesen Vergleich herangezogen werden, die sich über eine Alumosilicatbildung hinaus wirklich durch Alkalisilicat-Gel-Bildung an einer Betonschädigung beteiligen sollten.

5.2 Zur Korrelation Kieselsäureüberschuss – Betondehnung bei 40 °C

Grundlage für die vergleichende Betrachtung sind wiederum die bei der anfänglichen Alkaliempfindlichkeitseinstufung der Grauwacken bestimmten Dehnungen der Betone von GW3 und GW2B. Um die Bedeutung der sich nun neu einstellenden Korrelationsmöglichkeiten zwischen dem **überschüssigen Kieselsäureanteil** und der Betondehnung hervorzuheben (Abb. 5-6, S. 93), werden in gleicher Darstellungsweise auch nochmals die löslichen **Gesamtkieselsäuregehalte** der Grauwacken den Dehnungswerten (diesmal grafisch) gegenübergestellt (Abb. 5-5, S. 92).

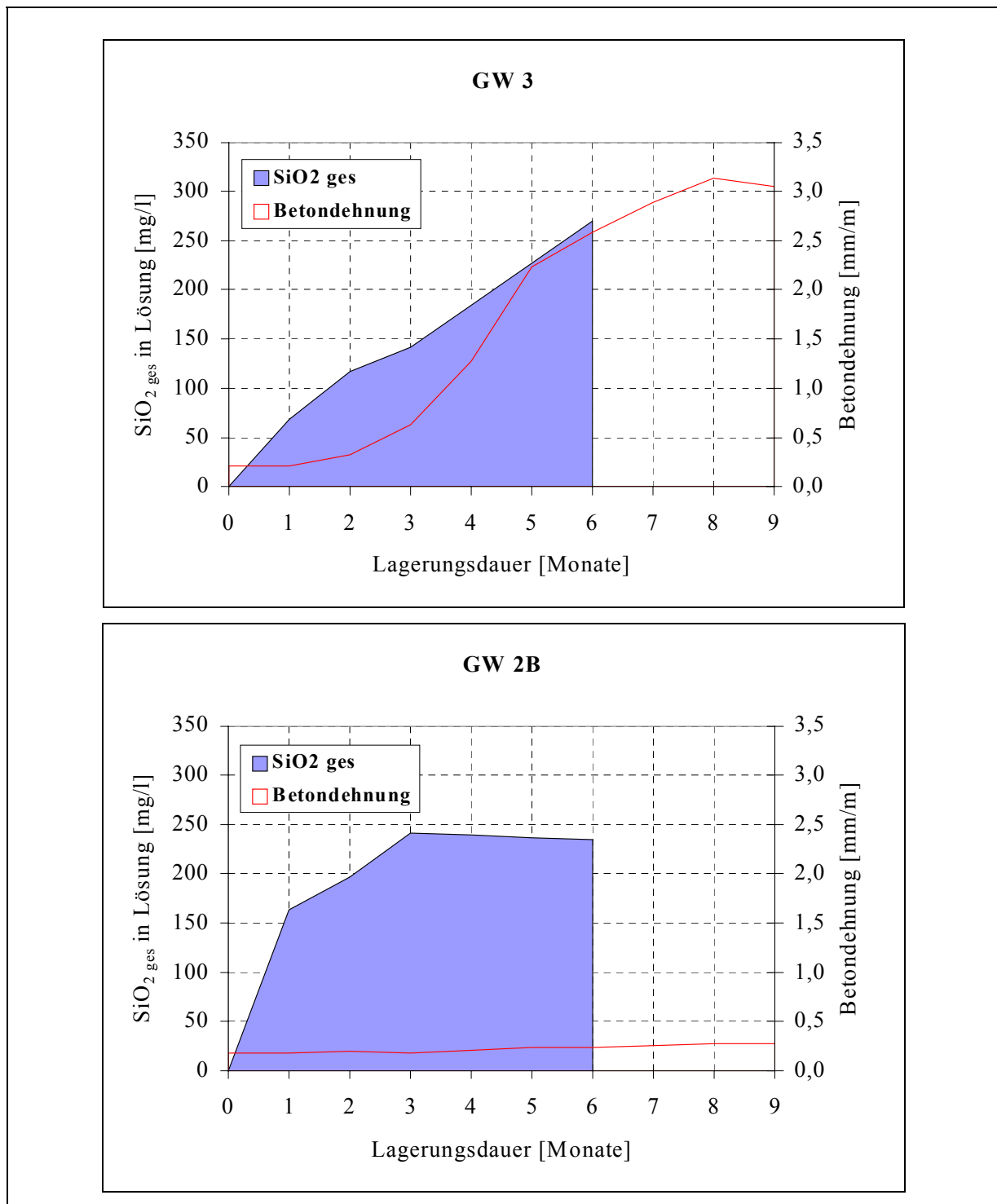


Abb. 5-5: Gegenüberstellung von löslichem SiO₂-Gesamtanteil und Betondehnung; GW3 und GW2B; SiO₂ für 4. und 5. Lagerungsmonat interpoliert

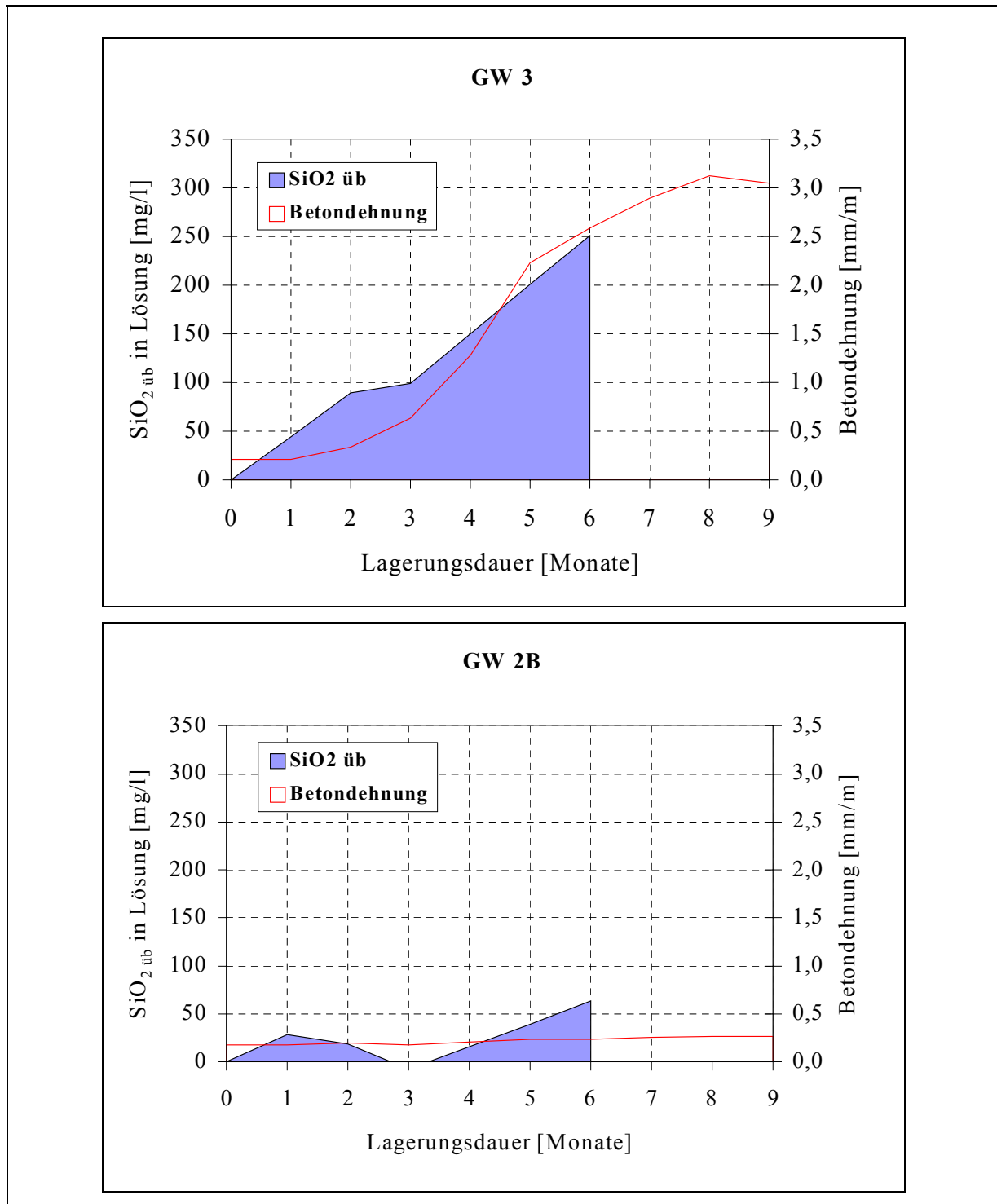


Abb. 5-6: Gegenüberstellung von überschüssigem SiO₂-Anteil und Betondehnung; GW3 und GW2B; SiO₂ für 4. und 5. Lagerungsmonat interpoliert

Die aus Abb. 5-5 (S. 92) zu entnehmenden Verläufe unterstreichen diesbezüglich die Ausführungen, wie sie die bereits an früherer Stelle zur gegenseitigen Beeinflussung von **löslicher Gesamtkieselsäure** und Dehnung gemacht wurden. Währenddessen bei der alkaliempfindlichen GW3 noch ein recht offensichtlicher Zusammenhang zwischen den

chemischen Analysewerten und den Betondaten zu existieren scheint – Dehnung und Menge an gelöster Kieselsäure steigen hier kontinuierlich und näherungsweise proportional zueinander an – sind diese Abhängigkeiten bei der alkaliunempfindlichen GW2B nicht zu erkennen. Obwohl der Anstieg der löslichen SiO_2 -Anteile hier anfangs sogar schneller und intensiver erfolgt, bleibt eine daraus resultierende Betondehnung nahezu vollkommen aus.

Bessere Korrelationsmöglichkeiten erhält man beim zeitabhängigen Vergleich der Dehnungen mit den ermittelten **überschüssigen Kieselsäureanteilen** in der Lösung, dargestellt in Abb. 5-6 (S. 93).

Bei der GW3 geschieht dies in der Weise, dass sich der Anstieg der Kurve dieser SiO_2 -Überschussanteile zwar nur gering ändert, sich aber so umso besser den ebenfalls ansteigenden Dehnungen des Betons anpasst. Noch wesentlich imponierender sind jedoch die Veränderungen, die sich aufgrund der vorgenommenen Modifikationen in den gewählten Zusammenhängen bei der GW2B einstellen. Nach Abzug der Werte, die bei GW2B durch eine nicht betonschädigende Alumosilicatbildung als $\text{SiO}_{2\text{geb}}$ angerechnet werden können, reduziert sich der überschüssige und somit schädigende Anteil der Kieselsäure beträchtlich. Die beiden Grafiken für GW2B in Abb. 5-5 (S. 92) sowie Abb. 5-6 (S. 93) illustrieren im Vergleich zueinander dabei sehr eindrucksvoll, welche enormen Kieselsäuremengen das lösliche Aluminium imstande ist, über diesen Mechanismus zu binden. Nach dem dritten Lagerungsmonat sind demnach in der Lösung der GW2B sogar überhaupt keine überschüssigen SiO_2 -Anteile vorhanden. Zum Ende des Untersuchungszeitraumes hin ansteigende Mengen (bis 63,4 mg/l im sechsten Monat der Lagerung) bewirken, dass Schädigungen auch im Beton der GW2B nachweisbar nicht vollkommen ausbleiben. Zwar sind nur sehr geringe Dehnungszuwächse zu verzeichnen, jedoch äußert sich die geringe Empfindlichkeit auch der GW2B in einem Riss der Breite von 0,1 mm am 30 cm-Würfel sowie weiteren am Beton bestimmbaren Kriterien (wenige gespaltene Gesteinskörner, vereinzelt mit AKR-Gel gefüllte Zementsteinporen).

Demzufolge können in Auswertung der gegenüberstellenden Betrachtung von überschüssiger Kieselsäure in den alkalischen Lösungen der GW3 und GW2B und deren Dehnungs- und somit Schädigungspotenzial im Beton folgende vorläufige Schlussfolgerungen getroffen werden:

Der unter Punkt 4.2.3 postulierte Grundsatz hinsichtlich des Zusammenhangs zwischen dem Betonschädigungsverhalten einer Grauwacke und direkt am Gestein gewonnenen

Löslichkeitsdaten bestätigt sich. Offensichtlich führt nur der Anteil der löslichen Kieselsäure, der nicht durch das ebenfalls aus dem Gestein gelieferte Aluminium über eine alumosilicatische Komplexbildung gebunden wird („Kieselsäureüberschuss“) aufgrund einer dann einsetzenden Reaktion mit den Alkalien der Zementsteinporenlösung durch die Bildung von quellfähigen Alkalisilicat-Gelen zu Betonschädigungen.

Zumindest für die untersuchten Varietäten GW3 und GW2B wird somit bestätigt, dass der sich im Alkalischen aus den herausgelösten Silicium- und Aluminiumanteilen einer Grauwacke einstellende Kieselsäureüberschuss ein anwendbares Alkaliempfindlichkeitskriterium ist, welches direkt am Gestein durch Löslichkeitsuntersuchungen auf chemischem Wege bestimmt werden kann.

Hervorzuheben ist, dass dieser Befund aus Untersuchungsergebnissen hervorgeht, die grundsätzlich unter praxisnahen, eine Nebelkammerlagerung simulierenden Reaktionsbedingungen (0,1 m KOH; 40 °C) gewonnen wurden. Jedoch steht neben der Zuverlässigkeit, die ein Alkaliempfindlichkeitskriterium bei seiner Anwendung gewährleisten muss, auch klar die Bedingung seiner schnellen Nachweismöglichkeit. Und diese kann durch eine Prüfung bei 40 °C nicht gewährleistet werden.

Zu klären ist deshalb im Folgenden, ob das grundlegend differente Kieselsäure- und Aluminiumlösungsverhalten von GW3 und GW2B, das die völlig neue Art der Herangehensweise zur Beurteilung der Alkaliempfindlichkeit einer Grauwacke über die Ermittlung der überschüssigen Kieselsäure überhaupt ermöglicht, auch innerhalb wesentlich kürzerer Prüfzeit gewonnen werden kann.

Hierfür sollen Löslichkeitsuntersuchungen auch unter reaktionsbeschleunigenden Prüfbedingungen durchgeführt werden.

6 Gültigkeit der Zusammenhänge unter reaktionsbeschleunigenden Bedingungen

6.1 Chemische Lösungsanalysen nach Lagerung in KOH bei 80 °C

6.1.1 Untersuchungsmethode

Für die neu durchzuführenden Lösungsversuche wurde ebenfalls eine Korngrößenabhängige Lagerung beider Grauwacken in 0,1 m KOH, diesmal jedoch bei 80 °C und einer Lagerungsdauer von insgesamt 15 Tagen gewählt. Die Lösungsanalysen wurden nach 24 h und dann im Zwei-Tage-Rhythmus vorgenommen. Alle weiteren Einzelheiten zur Probenvorbereitung, Versuchsdurchführung und chemischen Analysemethodik gelten analog zu Pkt. 4.1.1 (Zahlenwerte für SiO_2 , Al_2O_3 und $\text{SiO}_{2\text{üB}}$ nach Tab. A - 4, Anhang, S. 153).

6.1.2 Alkalilösliche Kieselsäure

Aus Abb. 6-1 (S. 97) wird ersichtlich, dass die charakteristischen Besonderheiten im Lösungsverhalten der Grauwacken GW3 und GW2B hinsichtlich der Kieselsäure auch bei 80 °C nahezu vollkommen erhalten bleiben.

Die hoch alkaliempfindliche GW3 setzt im Verlauf der Lagerung erneut stetig zunehmende Mengen an SiO_2 frei. Aus der alkaliunempfindlichen GW2B werden im Vergleich dazu anfangs sogar wieder größere Mengen an Kieselsäure herausgelöst. Bis zum neunten Lagerungstag steigt die SiO_2 -Konzentration in der GW2B-Lösung ebenfalls an. Danach setzt – wie auch schon bei den 40 °C-Versuchen beobachtet werden konnte – eine Hemmung der Kieselsäurefreisetzung aus dem Gestein ein. Die Gesamtmenge der aus GW2B gelösten SiO_2 -Anteile ist bis zum Ende des Untersuchungszeitraumes in etwa mit der der GW3 vergleichbar.

Demnach wird auch nach einer 80 °C-Lagerung beider Grauwacken in alkalischer Lösung deutlich, dass aus der ausschließlichen Betrachtung der Gesamtmenge an löslicher Kieselsäure keine klaren Beziehungen zu den extrem unterschiedlichen Betonschädigungspotenzialen beider Varietäten hergestellt werden können.

Demzufolge muss geprüft werden, ob sich auch bei 80 °C durch die zusätzliche Berücksichtigung des löslichen Aluminiums über die beschriebenen Mechanismen Korrelationen zum Betonschädigungsverhalten ergeben.

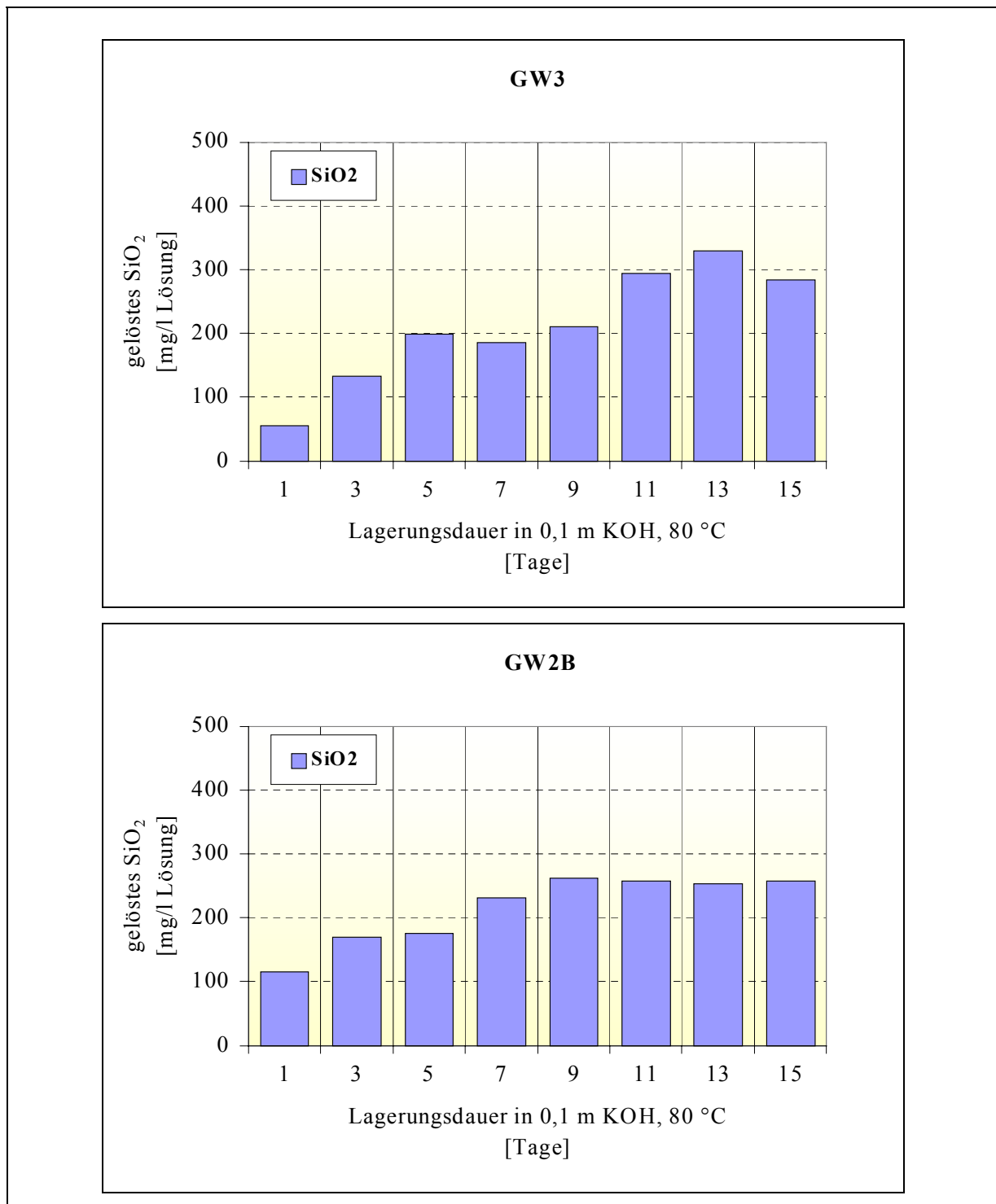


Abb. 6-1: Aus Grauwacke GW3 und GW2B gelöstes SiO₂ nach zeitabhängiger 80 °C-Lagerung in 0,1 m KOH-Lösung

6.1.3 Löslichkeit von Kieselsäure und Aluminium

Hinsichtlich der zeitabhängigen Verläufe des löslichen Aluminiums lassen sich für beide Grauwacken ebenfalls die Tendenzen erkennen, die in ähnlicher Weise bei den 40° C-Versuchen gefunden werden (vgl. Abb. 6-2, S. 98).

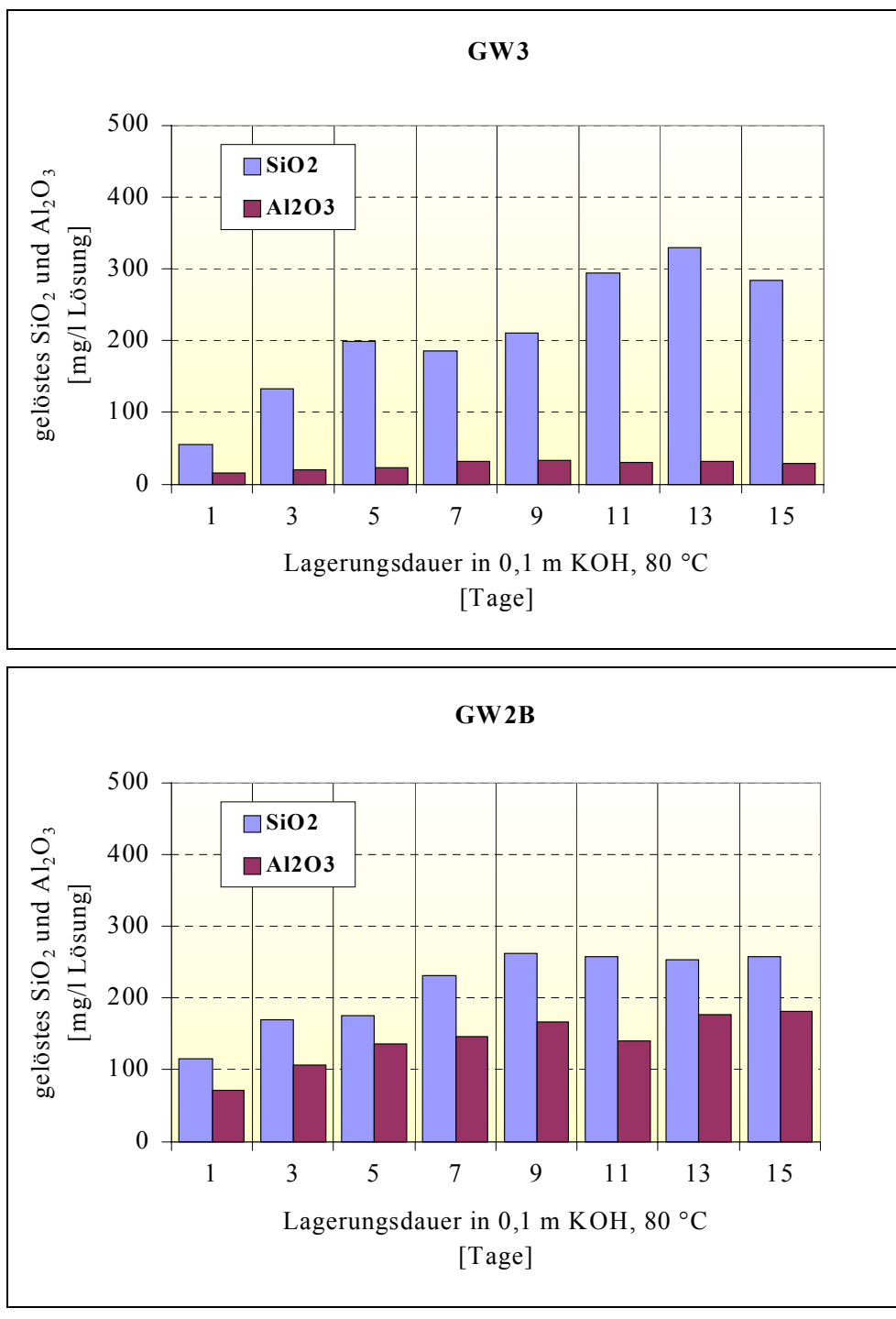


Abb. 6-2: Aus Grauwacke GW3 und GW2B gelöstes SiO₂ und Al₂O₃ nach zeitabhängiger 80 °C-Lagerung in 0,1 m KOH-Lösung

Äußerst bemerkenswert ist diesbezüglich zweifellos der sich wieder schon von Beginn an einstellende, hohe Gehalt der Lösung von GW2B an Al₂O₃, der mit der Kieselsäure während des fortschreitenden Lösungsprozesses ansteigt. So sind zu jedem Zeitpunkt der Untersuchungen gegenüber GW3 – Aluminium löst sich hier nur sehr gering – deutlich

höhere Mengen in der Lösungsphase vorhanden. Die geringe Al_2O_3 -Konzentration in den Lösungen der GW3 bleibt über den gesamten Lagerungszeitraum nahezu konstant.

Somit kann als äußerst wichtiger Punkt bereits an dieser Stelle aus den 80 °C-Löslichkeitsuntersuchungen entnommen werden:

Die signifikanten Unterschiede im Löslichkeitsverhalten von GW3 und GW2B hinsichtlich Kieselsäure und Aluminium bleiben auch unter reaktionsbeschleunigenden Bedingungen nahezu vollkommen erhalten.

Nach [32] und [76] ist zudem sicher, dass bei 80 °C mindestens im gleichen Umfang wie bei 40 °C von einem alumosilicatischen Komplexbildungsprozess zwischen der löslichen Silicium- und Aluminiumkomponente ausgegangen werden kann. Dieser Aspekt ist für die weitere Verfahrensweise (vgl. Pkt. 6.1.4) von grundlegender Bedeutung. Deshalb soll auch hier die bei 40 °C bewährte Herangehensweise zur Ermittlung der über eine Alumosilicatbildung hinaus vorliegenden, überschüssigen und somit tatsächlich betonschädigenden SiO_2 -Anteile zur Anwendung kommen.

6.1.4 Alumosilicatisch gebundene und überschüssige Kieselsäure

Grundlage zur Berechnung der Kieselsäureüberschussanteile ist demnach wieder die Tatsache, dass sich in den Lösungen der GW3 wie auch der GW2B Alumosilicate ausbilden, die in einem mittleren Masseverhältnis $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ von 1,4/1 vorliegen. Abb. 6-3 (S. 100) zeigt, welche Anteile an gebundenem sowie überschüssigem SiO_2 bezogen auf die löslichen Gesamt- SiO_2 -Gehalte infolgedessen in den Lösungen beider Grauwacken vorhanden sind.

An den schraffierten Bereichen sind wieder die Anteile der Kieselsäure zu erkennen, die durch das lösliche Aluminium gebunden sind und somit für betonschädigende Reaktionen mit den Alkalien nicht zur Verfügung stehen.

Eindeutig wird so belegt, dass der Großteil des löslichen SiO_2 der GW2B durch die alumosilicatische Komplexbildung verbraucht wird. Nur geringe Mengen an SiO_2 -Überschuss zu bestimmten Zeitpunkten können als „potenziell alkalireaktive“ lösliche Kieselsäureanteile gelten.

Bei der GW3 hingegen entspricht der SiO_2 -Überschuss nahezu dem löslichen Gesamtkieselsäuregehalt. Nur geringe Mengen an Kieselsäure können aufgrund der

schwachen Aluminiumpräsenz für eine Alumosilicatbildung angerechnet und in Abzug gebracht werden.

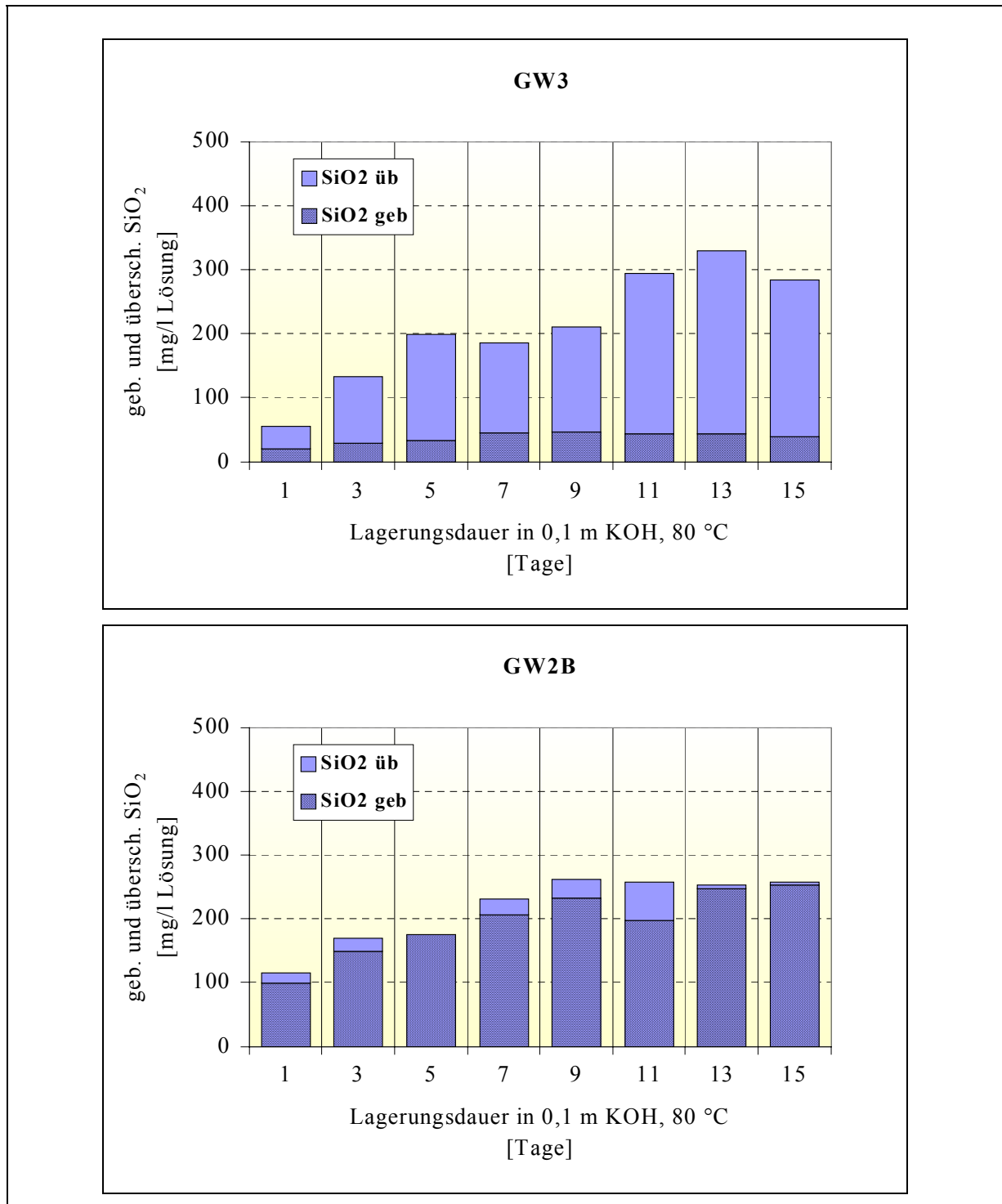


Abb. 6-3: Gesamtkieselsäuregehalte in den Lösungen von GW3 und GW2B mit Anteilen an gebundenem sowie überschüssigem SiO_2

Demzufolge ergibt sich für das Kriterium des Kieselsäureüberschusses bei beiden Grauwacken ein zu den 40 °C-Versuchen vergleichbares Bild (vgl. Abb. 5-4, S. 90).

Eine erneute direkte Gegenüberstellung der jetzt schneller bestimmten überschüssigen Kieselsäureanteile mit den Betondehnungen zur Ableitung bestimmter Abhängigkeiten zwischen beiden Verläufen wäre an dieser Stelle möglich. Hierfür könnte die zeitliche Zuordnung der innerhalb von 15 Tagen bei 80 °C gewonnenen chemischen Analysewerte zu den Dehnungsreaktionen der Betone bei 40 °C, die über einen Prüfzeitraum von neun Monaten gemessen werden, erfolgen. Es bietet sich jedoch an, diesen Vergleich jetzt mit Dehnungswerten zu führen, die anhand der international üblichen Mörtelprismen tests nach NBRI/RILEM gewonnen werden können. Zum einen liegen so hinsichtlich der Reaktionstemperatur (80 °C) und der Prüfdauer (15 bzw. 14 d) fast identische Verhältnisse vor, bei denen, wie bereits erwähnt, zu 40 °C vergleichbare aluminosilicatische Komplexbildungen stattfinden sollten. Zum anderen kann in diesem Zusammenhang eingeschätzt werden, ob der in der Lösungsphase vorliegende Kieselsäureüberschuss ein zu den an Mörtelprismen messbaren Dehnungen gleichwertiges Kriterium für die kurzfristige Beurteilung der möglichen potenziellen Alkaliempfindlichkeit einer Grauwacke sein kann. Schließlich gilt der Mörtelprismen test als Prüfverfahren, welches derzeit die sichersten Ergebnisse hinsichtlich einer schnellen Alkaliempfindlichkeitsbeurteilung u. a. von Grauwacken liefert [5], [85]. Daher ist es notwendig, auch das NBRI/RILEM-Testverfahren an den Grauwacken GW3 und GW2B durchzuführen.

6.2 Dehnungsmessungen von Mörtelprismen nach NBRI/RILEM

Zur Anwendung kam der als Kombination aus dem NBRI- [48] und RILEM-Verfahren [49] zu verstehende Mörtelprismen schnelltest in Anlehnung an [59] (vgl. auch Pkt. 2.4.1).

Für die Prüfung wurden die jeweiligen Gesteinsproben der GW3 bzw. GW2B zerkleinert und in Korngruppen nach Tab. 6-1 (S. 102) abgesiebt. Anschließend wurden sie gewaschen und danach 24 h getrocknet.

Bei der Rezeptur der Mörtelprismen wurden weiterhin berücksichtigt:

Zement: CEM I 32,5 R; Na₂O-Äquivalent: 0,85 M.-%
(Einstellung eines Na₂O-Äquivalents von 1,20 M.-% durch Zugabe von Na₂SO₄ · 10 H₂O und KOH im Anmachwasser)

Zementgehalt: $z \approx 615 \text{ kg/m}^3$ Mörtel (entspricht $z/g = 1/2,25$ [Gew.-Anteile])

Wasserzementwert: $w/z = 0,47$

Tab. 6-1: Zusammensetzung der Gesteinskörnung für NBRI/RILEM-Test

Korngruppe [mm]	Anteil M.-%	
	Natursand (inert)	Grauwacke, präkambrisch
0,125/0,25	-	15
0,25/0,5	-	25
0,5/1	-	25
1/2	-	25
2/4	-	10

Die Herstellung der Prüfkörper (1 Prismensatz pro Grauwackevarietät) erfolgte nach DIN EN 196-1 [84]. Nach dem Erhärten für 24 h und dem darauf folgenden Ausschalen wurden die Prismen (4 cm x 4 cm x 16 cm) für wiederum 24 h in 80 °C heißes Wasser eingelagert. Nach Umlagerung der Proben in 4%ige Natronlauge (80 °C) bei einem Volumenverhältnis Natronlauge/Proben von 3,5/1 konnte die Dehnung für die Dauer von 14 Tagen mit Hilfe eines Schwindmessgerätes (Messgenauigkeit: 0,01 mm) täglich gemessen werden. Der maßgebliche Dehnungswert wurde durch Berechnung nach Gl. 5 (S. 44) sowie Mittelwertbildung der drei Einzelprismen eines Satzes ermittelt.

Die Ergebnisse der zeitabhängigen Dehnungsmessungen sind in Abb. 6-4 (S. 103) dargestellt (Zahlenwerte lt. Tab. A - 2, Anhang, S. 152).

Innerhalb des Prüfzeitraumes erreicht die hoch alkaliempfindliche Grauwacke GW3 einen Dehnungswert von 2,54 mm/m. Demgegenüber liegt die alkaliunempfindliche Grauwacke GW2B in ihrer Enddehnung bei einem Wert von nur 0,85 mm/m wesentlich darunter. Bereits dadurch zeigt sich, dass das sehr unterschiedliche Alkaliempfindlichkeitsverhalten beider Varietäten auch durch die Ergebnisse des Mörtelprismenschnelltests praxisnah repräsentiert wird. Bei einer Annahme eines Dehnungsgrenzwertes der Alkaliempfindlichkeit von 1,0 mm/m kann mit Hilfe dieses Schnelltestes somit eine zu den Betonversuchen nach Alkali-Richtlinie adäquate Einstufung dieser Grauwacken vorgenommen werden. Die GW3 kann demnach als eindeutig alkaliempfindliche, die GW2B dagegen als alkaliunempfindliche Varietät beurteilt werden. Selbst die Tatsache, dass im Betonversuch die zulässige Rissbreite von $w = 0,2 \text{ mm}$ beim 30 cm-Würfel der GW2B nur knapp unterschritten wird, spiegelt sich

im Mörtelprimentest darin wider, dass der hier geltende Dehnungsgrenzwert von 1,0 mm/m ebenfalls fast erreicht wird.

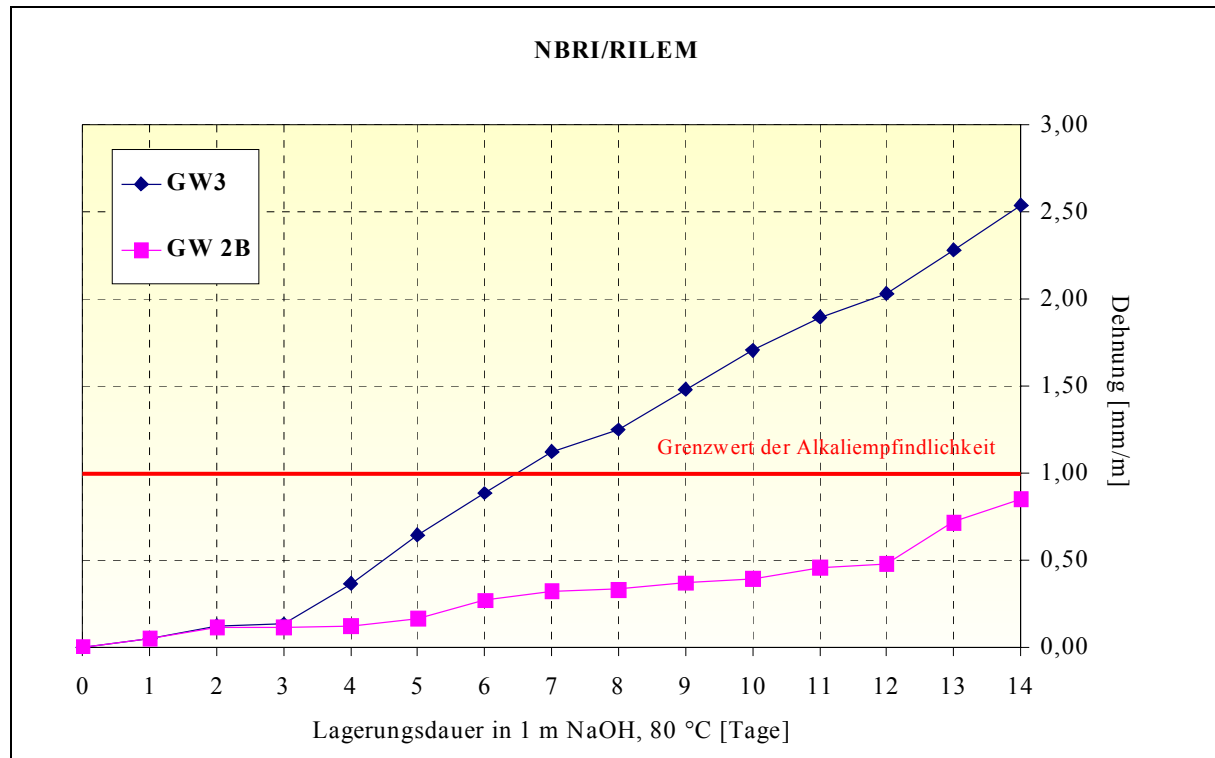


Abb. 6-4: Dehnungsverlauf von Mörtelprismen mit GW3 und GW2B nach NBRI/RILEM

Inwieweit passen sich nun die bei 80 °C ermittelten Kieselsäureüberschüsse für beide Grauwacken den Dehnungsverläufen, die nach dem NBRI/RILEM-Verfahren bestimmt werden, an und könnten so eventuell als gleichwertiges Prüfkriterium angesehen werden?

Für diese Betrachtungen wird der zeitliche Verlauf des Kieselsäureüberschusses der Prüfzeit nach NBRI/RILEM angepasst. Die dafür benötigten $\text{SiO}_{2\text{üb}}$ -Werte nach 14 Tagen werden als arithmetisches Mittel der 13- und 15-Tage-Werte angenommen.

6.3 Zur Korrelation Kieselsäureüberschuss – Dehnung von Mörtelprismen bei 80 °C

Wie aus Abb. 6-5 (S. 104) ersichtlich wird, können bei der GW3 scheinbar bereits wieder zwischen den gelösten SiO_2 -Gesamtanteilen und dem Dehnungsverlauf Korrelationen hergestellt werden. Demnach steigt die Dehnung der Mörtelprismen mit dem Gehalt der Lösung an SiO_2 an. Nur sehr geringe Mengen an Aluminium in der Lösung dieser Varietät können zur Dezimierung des schädigenden Kieselsäureanteils über den Mechanismus einer Alumosilicatbildung angerechnet werden. So bleibt diese Abhängigkeit auch nach Abzug der

entsprechenden Werte in Abb. 6-6 (S. 105) nahezu unverändert erhalten. Wie auch bei 40 °C gleicht sich die Kurve des SiO_2 -Überschusses sogar noch besser an den Dehnungsverlauf an.

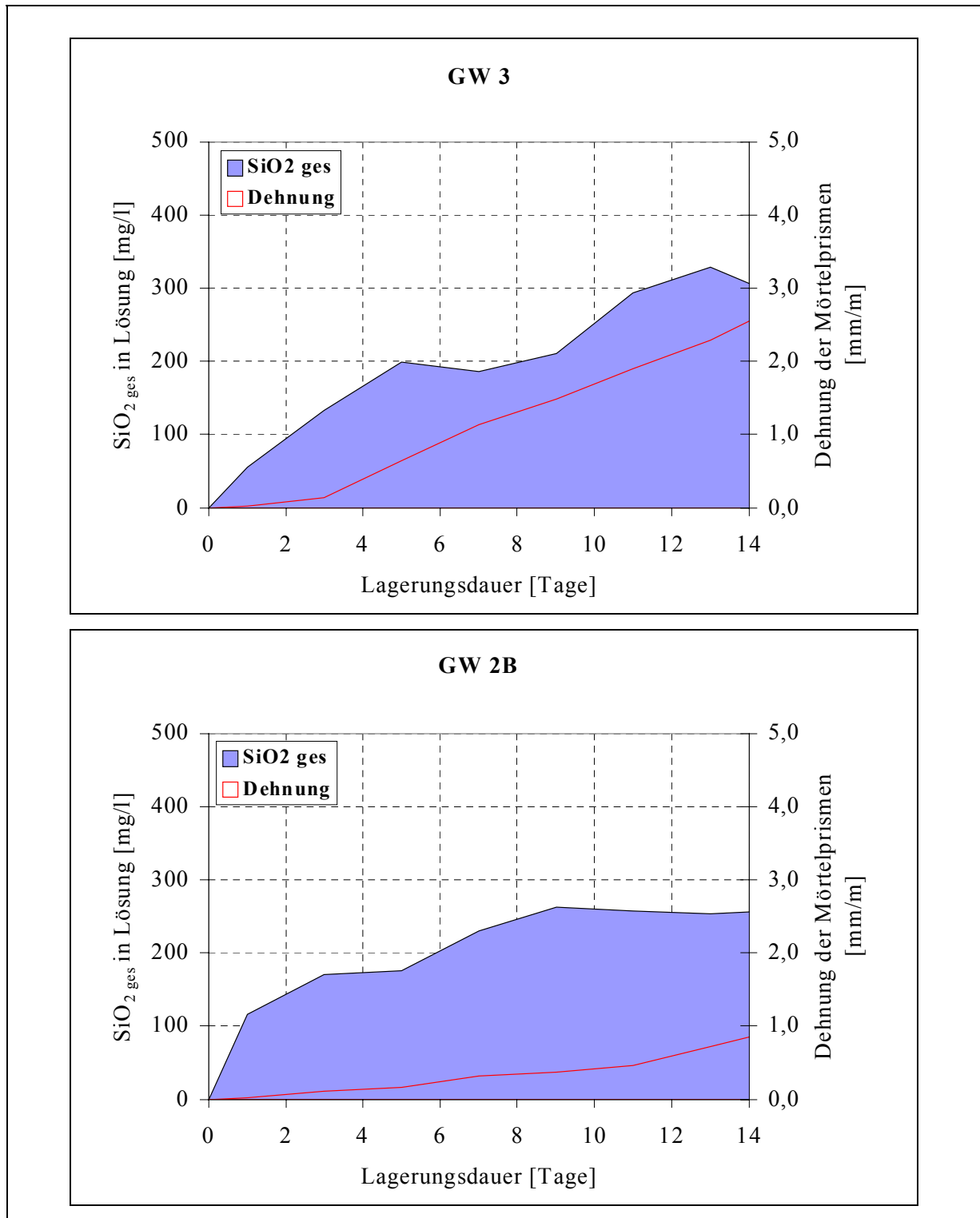


Abb. 6-5: Gegenüberstellung von löslichem SiO_2 -Gesamtanteil und der Dehnung von Mörtelprismen; GW3 und GW2B

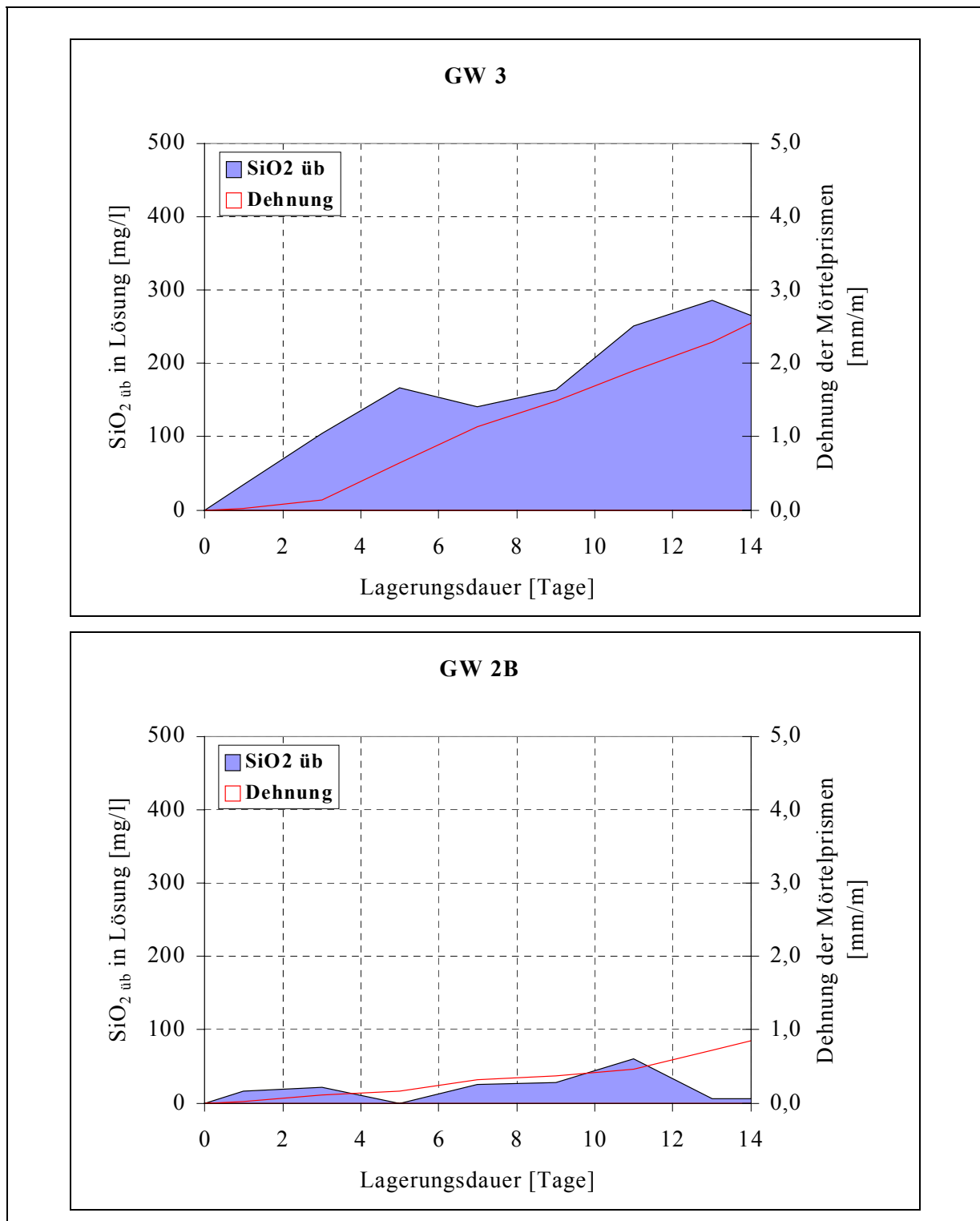


Abb. 6-6: Gegenüberstellung von überschüssigem SiO₂-Anteil und der Dehnung von Mörtelprismen; GW3 und GW2B

Die Notwendigkeit der Berücksichtigung aluminiumgebundener SiO₂-Anteile als „nicht alkalireaktiv“ bei der Beurteilung des Schädigungspotenzials zeigt sich wieder viel deutlicher bei der Grauwacke GW2B. Hohe lösliche Gesamtkieselsäuremengen – in ihrer Konzentration

vergleichbar mit denen der GW3 – stehen hier wieder wesentlich geringeren Dehnungsreaktionen gegenüber. Eine Abhängigkeit zwischen dem Verlauf des $\text{SiO}_{2\text{ges}}$ und der Dehnung der Mörtelprismen ist somit praktisch nicht zu erkennen (Abb. 6-5, S. 104, unten). Dies ändert sich, nachdem wiederum in Abb. 6-6 (S. 105, unten) auch bei der GW2B die gebundenen Kieselsäureanteile in Abzug gebracht werden. Nur noch geringe überschüssige SiO_2 -Anteile in der Lösungsphase der GW2B lassen sich nun hinsichtlich ihres tendenziellen zeitlichen Verlaufes ebenfalls nahezu linear den gemessenen Dehnungswerten zuordnen. Demzufolge ergibt sich die Möglichkeit, den für die untersuchten Grauwacken GW3 und GW2B über Löslichkeitsversuche gewonnenen Verlauf der überschüssigen Kieselsäure als ein zu den Dehnungen der Mörtelprismenschnelltests nach NBRI/RILEM gleichwertiges Prüfkriterium vorzuschlagen.

6.4 Vorläufige Formulierung eines direkten Alkaliempfindlichkeitskriteriums für präkambrische Grauwacken anhand des Löslichkeitverfahrens

Der Vergleich zwischen den ermittelten überschüssigen Kieselsäureanteilen von GW3 und GW2B und der nach NBRI/RILEM gemessenen Dehnung zeigt, dass hinsichtlich einer Alkaliempfindlichkeitsbeurteilung der Grauwacken die gleichen Unterschiede erhalten werden.

- Sich zeitlich einstellende hohe Dehnungswerte beim **Mörtelprimentest nach NBRI/RILEM** zeugen von einer potenziellen Alkaliempfindlichkeit des Gesteins. Für hohe, in der alkalischen Lösung vorliegende Kieselsäureüberschussanteile gilt dies analog.
- Demgegenüber weisen nur geringe Dehnungen der Mörtelprismen auf ein ebenso niedrigeres Schädigungspotenzial der Grauwacke im Beton hin. Anhand des Nachweises geringer überschüssiger Kieselsäuremengen über das beschriebene **direkte Löslichkeitsverfahren** kann dieser Zusammenhang ebenfalls und in gleicher Qualität hergestellt werden.

Da der NBRI/RILEM-Schnelltest das reelle Betonschädigungspotenzial für die untersuchten Grauwacken recht gut widerspiegelt, bietet sich an, über diesen den neu gewonnenen Kennwert „überschüssige Kieselsäure“ auch quantitativ hinsichtlich einer Abgrenzung alkaliempfindlich – nicht alkaliempfindlich zu kalibrieren. Die zu den jeweiligen Zeitpunkten

gemessenen Dehnungs- und $\text{SiO}_{2\text{üb}}$ -Werte können zu diesem Zweck getrennt für GW3 und GW2B in Abhängigkeit voneinander gesetzt werden. Abb. 6-7 zeigt, welcher Trend unter Annahme linearer Tendenzen entsteht.

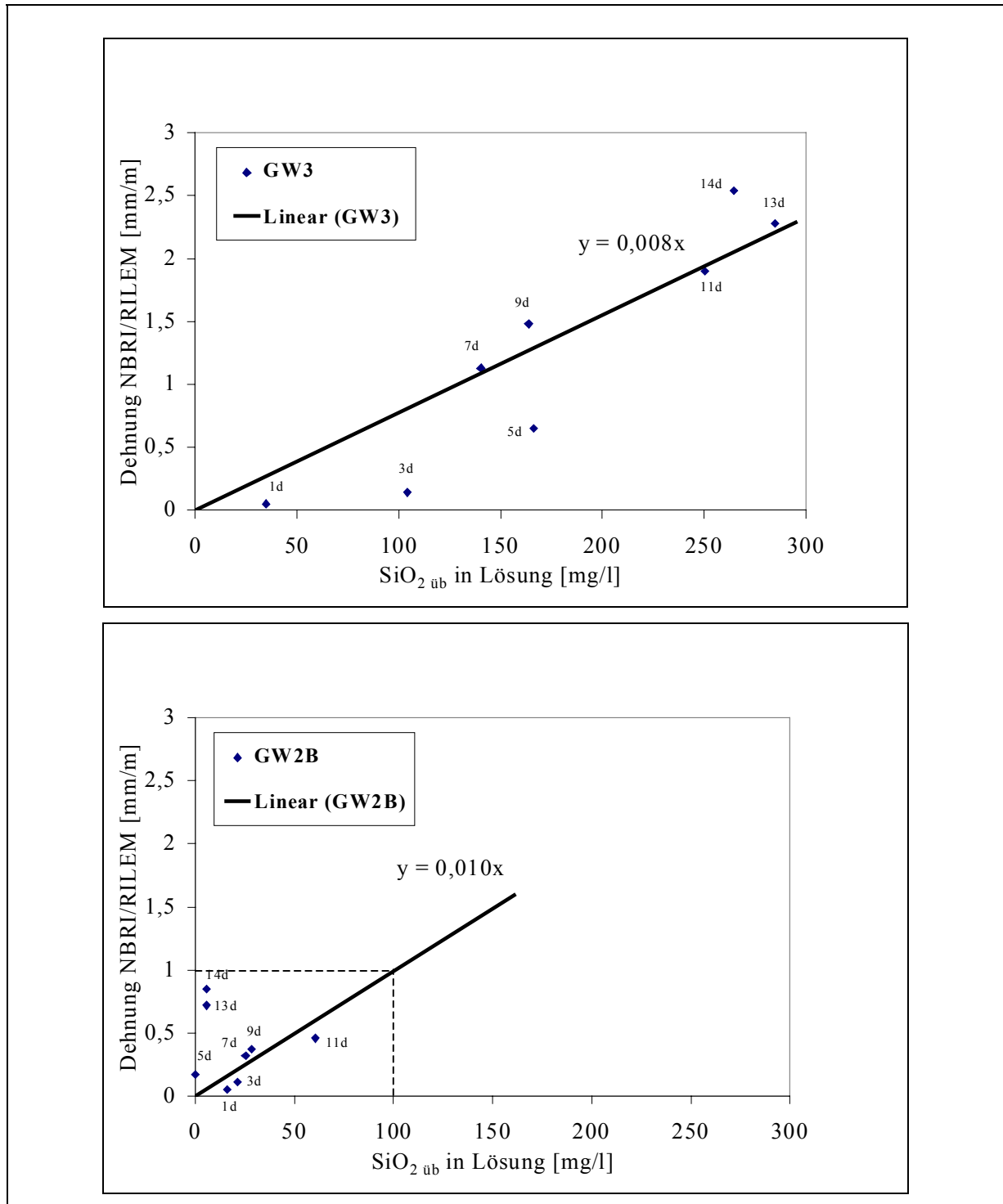


Abb. 6-7: Abhängigkeit zwischen zeitabhängig bestimmten Kieselsäureüberschusswerten und Dehnungen nach NBRI/RILEM für GW3 und GW2B

Die Proportionalitätsfaktoren, über die beide Parameter miteinander korrelieren, sind zwar für die zwei Grauwacken nicht vollkommen identisch, liegen aber mit 0,008 (GW3) und 0,010 (GW2B) in vergleichbaren Größenordnungen.

An dieser Stelle soll jedoch von einer gemeinsamen Betrachtung beider Grauwacken (Bildung eines gemittelten Proportionalitätsfaktors) abgesehen werden und für die Erstdefinierung eines $\text{SiO}_{2\text{üb}}$ -Alkaliempfindlichkeitsgrenzwertes ausschließlich der etwas größere Faktor der unempfindlichen GW2B dienen. Somit bleiben die gefundenen Zusammenhänge bei der GW2B vollständig erhalten. Bei der GW3 liegt man dadurch, dass jetzt durch die selben $\text{SiO}_{2\text{üb}}$ -Werte aufgrund höherer „virtueller“ Dehnungen ein erhöhtes Schädigungspotenzial indiziert wird, auf der sicheren Seite.

Durch diese Herangehensweise kann nun dem Grenzwert nach NBRI/RILEM von 1 mm/m in sehr einfacher und praktikabler Weise ein entsprechender Kieselsäureüberschusswert von 100 mg/l zugeordnet werden kann, wie aus Abb. 6-7 unten (S. 107) hervorgeht.

Diesen Zusammenhang berücksichtigend, kann der Verlauf für den Kieselsäureüberschuss in das Diagramm für die Dehnungsmessung der Mörtelprismen übertragen werden (Abb. 6-8).

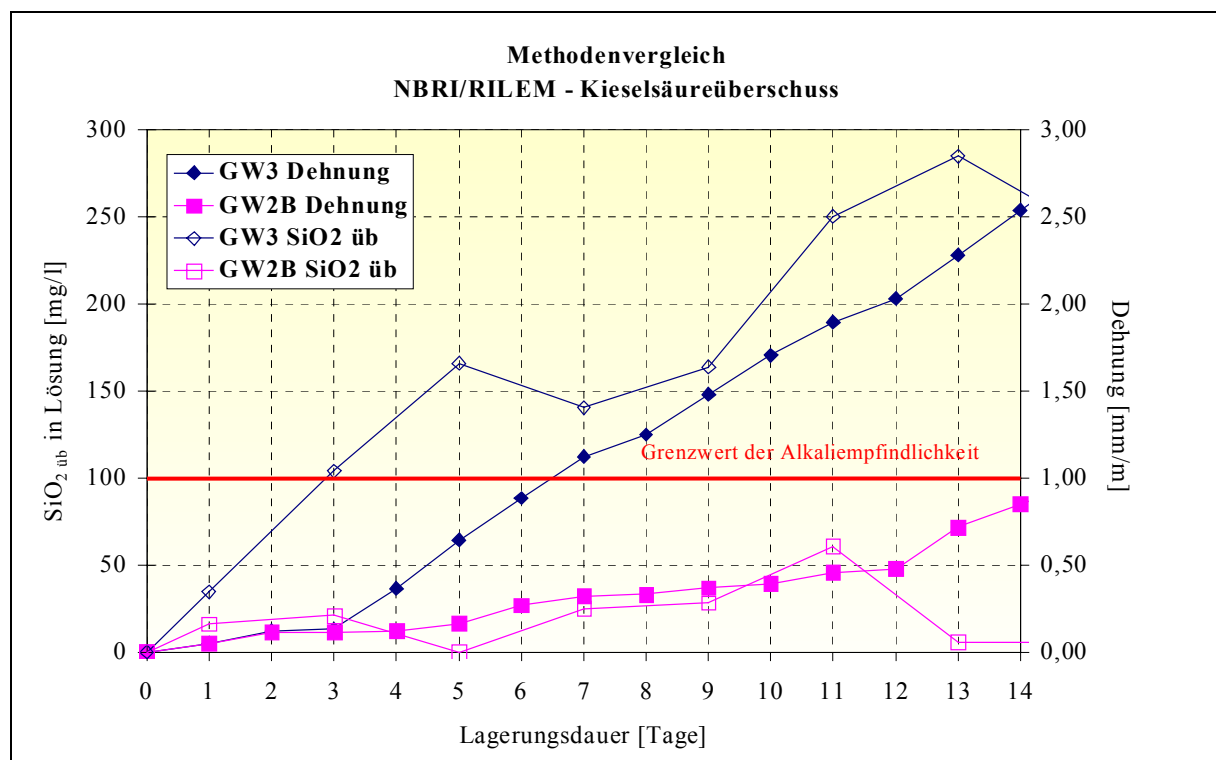


Abb. 6-8: Kalibrierung des Löslichkeitsverfahrens zur Ermittlung der überschüssigen Kieselsäureanteile über den NBRI/RILEM-Mörtelprismenschnelltest

Man erkennt, dass besonders bei GW2B der Verlauf der Dehnung nach NBRI/RILEM zumeist sehr gut durch den Verlauf des Kieselsäureüberschusses simuliert wird. Somit können unter Beachtung der Grenzlinie von 100 mg/l gleiche Rückschlüsse auf das zu erwartende Schädigungspotenzial der untersuchten Gesteinskörnung im Beton gezogen werden. Bei der GW3 trifft dies gleichermaßen zu, wenngleich aufgrund der gewählten Abhängigkeit die zu erwartende Dehnung in ihrer Intensität etwas zu hoch angezeigt wird.

Bei der Interpretation der Kieselsäureüberschusswerte des Löslichkeitsverfahrens gilt es zu beachten, dass die Streuung der Werte relativ hoch ist. Aufgrund dessen ist im Gegensatz zur Dehnung der sich zum Ende des Prüfzeitraumes einstellende SiO_2 -Überschuss nicht der Maximalwert. Innerhalb des Lagerungszeitraumes werden für beide Grauwacken teilweise höhere Werte bestimmt (GW3: 13. Tag; GW2B: 11. Tag). Für eine sichere Beurteilung der Schädigungspotenziale müssen deshalb diese Extreme und nicht die jeweiligen Endwerte zur Auswertung herangezogen werden.

Eine Einstufung beider Grauwacken kann mit Hilfe der Verfahren demnach wie folgt vorgenommen werden:

Mörtelprismenschnelltest nach NBRI/RILEM

(gebräuchliches internationales Verfahren)

Indirektes Prüfkriterium: Dehnung von Mörtelprismen

Grenzwert der Alkaliempfindlichkeit: 1,0 mm/m

Prüfdauer: max. 14 Tage

Ergebnis:

GW3

Enddehnung: 2,54 mm/m

Einstufung: **alkaliempfindlich**

GW2B

Enddehnung: 0,85 mm/m

Einstufung: **nicht alkaliempfindlich**

Löslichkeitsverfahren zur Bestimmung der überschüssigen Kieselsäure

(neu entwickeltes direktes Prüfverfahren)

Direktes Prüfkriterium: Kieselsäureüberschuss in Lösung

Grenzwert der Alkaliempfindlichkeit: 100 mg/l

Prüfdauer: max. 14 Tage

Ergebnis:

GW3

max. $\text{SiO}_{2\text{üb}}$: 285,0 mg/l

Einstufung: **alkaliempfindlich**

GW2B

max. $\text{SiO}_{2\text{üb}}$: 60,8 mg/l

Einstufung: **nicht alkaliempfindlich**

Somit gelingt es erstmals, anhand einer unmittelbar am Gestein durchgeführten Prüfung das Schädigungspotenzial einer Grauwacke im Beton zu bestimmen und es kann vorerst für die Grauwacken GW3 und GW2B festgestellt werden:

Der sich in der alkalischen Lösungsphase einstellende Kieselsäureüberschuss kann als direkt am Korn bestimmbares chemisches Kriterium ebenfalls zur kurzfristigen Beurteilung der Alkaliempfindlichkeit der untersuchten Grauwacken herangezogen werden. Als Grenzwert der Alkaliempfindlichkeit kann vorerst ein auf der sicheren Seite liegender SiO_2 -Überschusswert von 100 mg/l Lösung gelten.

Voraussetzung für die Ermittlung dieses Kriteriums sind neben den löslichen Kieselsäuremengen in entscheidendem Maße die Aluminiumanteile, die während einer 80 °C-Lagerung in 0,1 m KOH über 14 Tage aus den definierten Korngruppen des Gesteins herausgelöst werden.

Diese noch ausschließlich für GW3 und GW2B zutreffende Aussage soll nun abschließend an weiteren Grauwackeproben überprüft werden.

7 Überprüfung des Kriteriums „Kieselsäureüberschuss“ durch Übertragung der Herangehensweise auf weitere Grauwacken anderer Steinbrüche

Eine Überprüfung des vorgeschlagenen direkten Alkaliempfindlichkeitskriteriums „Kieselsäureüberschuss“ und somit des beschriebenen Löslichkeitsverfahrens auf dessen Gültigkeit auch für andere Grauwacken ist unbedingt erforderlich. Dies soll durch Versuche erfolgen, die an jeweils fünf Proben aus verschiedenen Entnahmebereichen zweier weiterer Steinbrüche der Lausitz durchgeführt werden.

Bei der Überprüfung wird so vorgegangen, dass das Löslichkeitsverfahren zur Ermittlung der überschüssigen Kieselsäureanteile sowie der Mörtelprismen-test gleich zu Beginn auf die Gesteinsproben angewandt werden. Darauf folgend wird geprüft, ob anhand beider Prüfverfahren auch für die neu untersuchten Gesteine identische Einstufungsergebnisse erhalten werden. Unabhängig davon soll und muss dann letztlich der Vergleich mit dem Betonversuch nach Teil 3 der Alkali-Richtlinie des DAfStb zeigen, ob das Löslichkeitsverfahren auch gegenüber der derzeit verbindlichen Prüfmethode sichere Ergebnisse liefert und somit der Kennwert des Kieselsäureüberschusses als sicheres direkt am Gestein bestimmbares Einstufungskriterium gelten kann.

Der Übersichtlichkeit halber wird dieser Algorithmus für die Proben beider Steinbrüche separat abgearbeitet. Dazu wurden folgende Probenbezeichnungen¹⁰ gewählt:

- Steinbruch A: GW 4, GW 3a, GW WS, GW SW, GW SN
- Steinbruch B: GW 97-6, GW KR (Rhyolith-Gang), GW 97-4, GW 97-5, GW 97-2

Für die Bestimmung der in Lösung vorliegenden SiO_2 -Überschussanteile wurden die Vorgaben nach Pkt. 6.1 eingehalten (Zahlenwerte für $\text{SiO}_{2\text{ub}}$, gelöstes SiO_2 und Al_2O_3 lt. Tab. A - 4, Anhang, S. 153). Die Untersuchungen nach NBRI/RILEM bzw. Alkali-Richtlinie erfolgten hinsichtlich der Probenvorbereitung und Versuchsdurchführung analog zu den Ausführungen in Pkt. 6.2 bzw. 3.1.1 (zeitabhängige Dehnungswerte lt. Tab. A - 2 bzw. Tab. A - 1, Anhang, S. 152 bzw. S. 151).

¹⁰ Die Probenbezeichnungen ergeben sich i. Allg. aus der jeweiligen Lage (Himmelsrichtung, Sohlenbezeichnung bzw. -tiefe) der Gesteine im Steinbruch.

7.1 Steinbruch A

7.1.1 Anwendung des entwickelten Löslichkeitsverfahrens

Aus teilweise erheblichen Unterschieden im Lösungsverhalten von Kieselsäure und Aluminium der Proben aus Steinbruch A resultieren ebenso differente, in Lösung vorliegende überschüssige Kieselsäureanteile. Diese sind in Abb. 7-1 grafisch dargestellt. Die Verläufe für GW3 und GW2B sind ebenfalls im Diagramm angegeben und sollen eine vergleichende Funktion übernehmen.

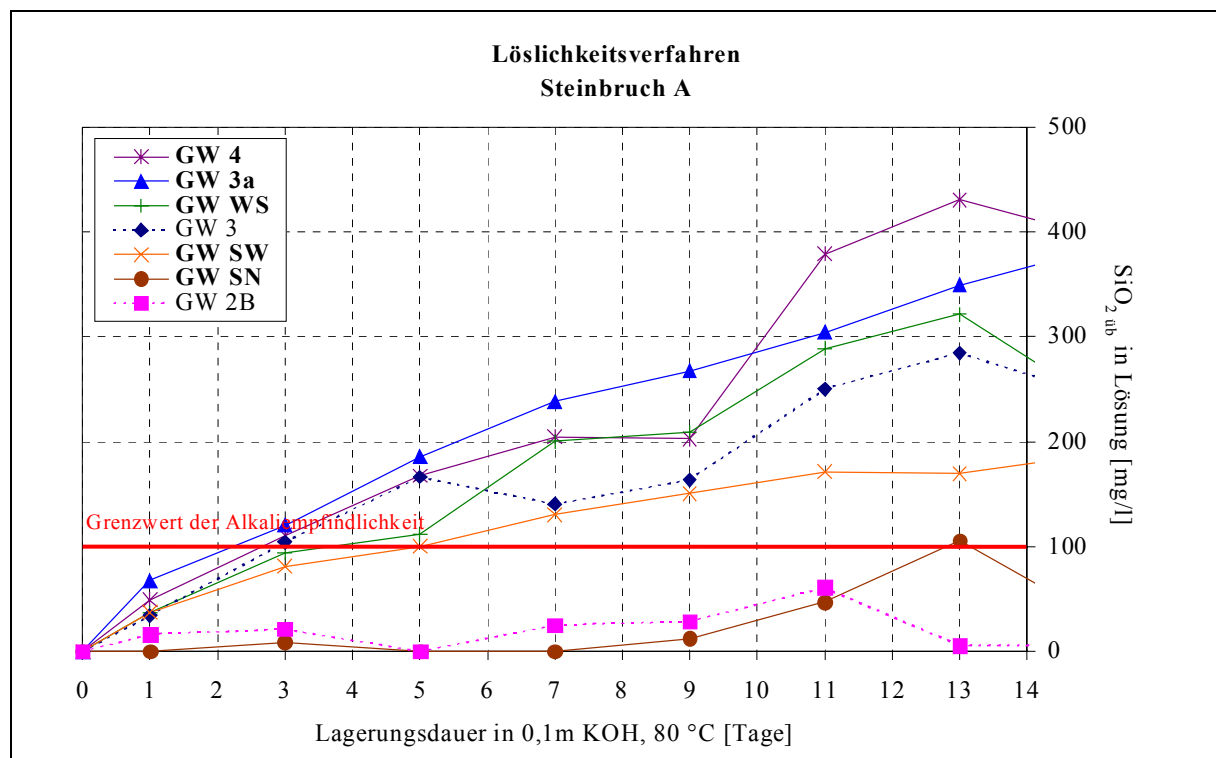


Abb. 7-1: Ergebnisse des Löslichkeitsverfahrens für die Grauwacken aus Steinbruch A; GW3 und GW2B als Vergleichsprobe

Es werden für die Gesteinsproben des Steinbruches A – auch im Vergleich zur Referenzprobe GW3 – durch das Löslichkeitsverfahren zum Teil beträchtliche überschüssige Kieselsäuremengen bestimmt. Insbesondere betrifft dies die Grauwacken GW 4, GW 3a und GW WS. Diese Proben setzen unabhängig vom Analysenzeitpunkt überschüssige SiO₂-Anteile frei, die sogar noch über denen der GW3 liegen. Dabei können Differenzierungen vorgenommen werden. So liegen bei der GW 4 die höchsten Mengen an SiO₂_{üb} mit ca. 430 mg/l nach 13 Tagen vor, gefolgt von der GW 3a mit 366,4 mg/l nach 14 Tagen und der GW WS mit 321,2 mg/l (13. Tag). Die Grauwacke GW SW bewegt sich mit unter 200 mg/l bereits

in geringeren Bereichen und liegt zwischen GW3 und GW2B. Einen tendenziell ähnlichen Verlauf wie die Vergleichsprobe GW2B zeigt die GW SN, die allerdings am 13. Lagerungstag den definierten Grenzwert von 100 mg/l mit 105,5 mg/l knapp überschreitet.

7.1.2 Anwendung des Mörtelprismen tests nach NBRI/RILEM

Der Mörtelprismen test liefert Ergebnisse, die qualitativ sowie hinsichtlich der Differenzierbarkeit denen des Löslichkeitsverfahrens stark ähneln (Abb. 7-2).

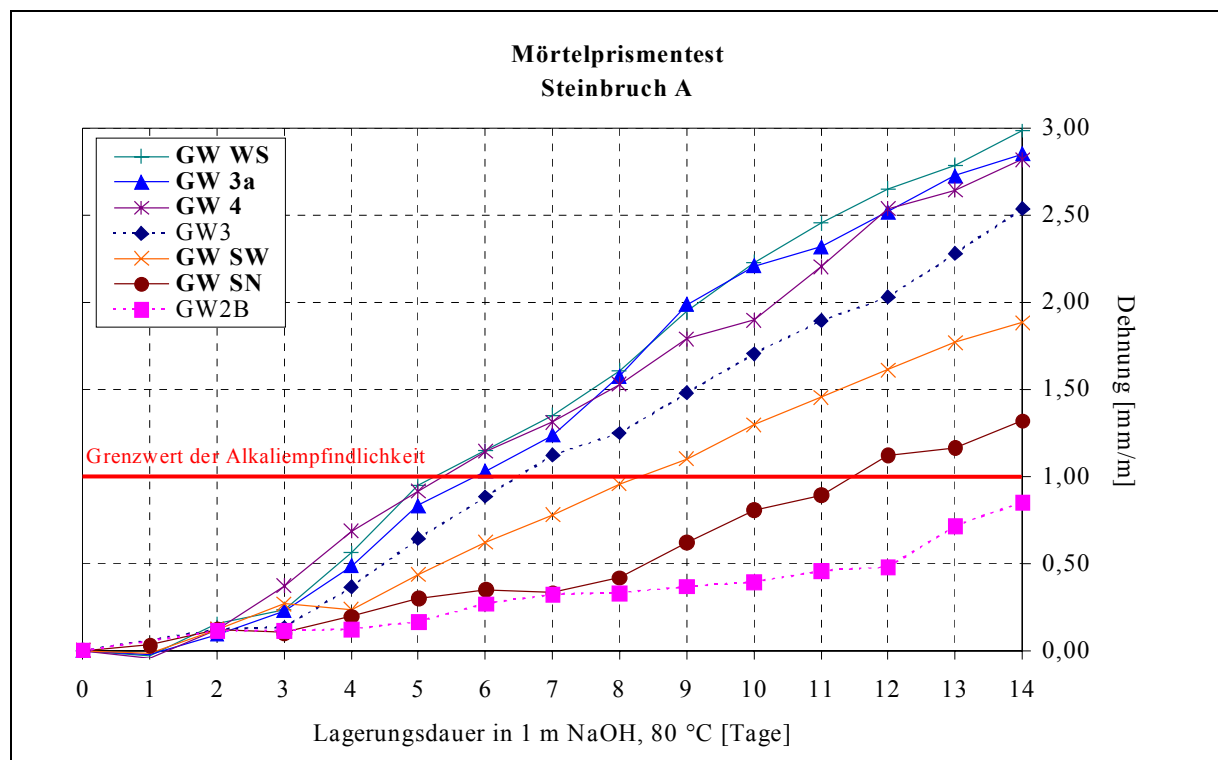


Abb. 7-2: Ergebnisse des Mörtelprismen tests für die Grauwacken aus Steinbruch A; GW3 und GW2B als Vergleichsprobe

So zeigen die Proben GW WS, GW 3a und GW 4 Dehnungswerte, die mit 2,99 mm/m, 2,85 mm/m und 2,82 mm/m zwar diesmal dichter beieinander liegen, jedoch wieder über den Wert der Referenzprobe Grauwacke GW3 (2,54 mm/m) hinausgehen. Die Probe GW SW bewegt sich erneut zwischen der GW3 und der GW2B. Die Grauwacke GW SN zeigt das geringste Dehnungsverhalten der Proben des Steinbruches A. Ihr Endwert geht mit 1,32 mm/m etwas über den festgelegten Grenzwert von 1,0 mm/m hinaus und liegt somit über dem der GW2B, womit auch hier Parallelen zum Löslichkeitsversuch festzustellen sind.

7.1.3 Vergleichende Einschätzung der Alkaliempfindlichkeit anhand beider Schnellprüfverfahren

Somit ergeben sich nach dem Löslichkeitsverfahren sowie dem Mörtelprismetest für den Steinbruch A – GW3 und GW2B werden erneut vergleichend mit einbezogen – folgende Einschätzungen der Gesteine hinsichtlich ihrer zu erwartenden Alkaliempfindlichkeit im Beton (Tab. 7-1).

Tab. 7-1: Einschätzung der Alkaliempfindlichkeit der Proben aus Steinbruch A nach dem Löslichkeitsverfahren und dem Mörtelprismetest; Vergleichsproben GW3 und GW2B

Löslichkeitsverfahren zur Bestimmung der überschüssigen Kieselsäure							
Grauwacke	GW 4	GW 3a	GW WS	GW3	GW SW	GW SN	GW2B
max. SiO ₂ üb [mg/l]	430,6	366,4	321,2	285,0	178,4	105,5	60,8
Grenzwert [mg/l]	100,0						
alkaliempfindlich (ja/nein)	ja			ja	ja		nein
voraussichtliche Einstufung	E III-G*			E III-G*	E III-G*		E I-G**
Abstufung der Empfindlichkeit	<div><div>höher</div><div>geringer</div></div>						
Mörtelprismetest nach NBRI/RILEM							
Grauwacke	GW WS	GW 3a	GW 4	GW3	GW SW	GW SN	GW2B
Enddehnung [mm/m]	2,99	2,85	2,82	2,54	1,89	1,32	0,85
Grenzwert [mm/m]	1,00						
alkaliempfindlich (ja/nein)	ja			ja	ja		nein
voraussichtliche Einstufung	E III-G*			E III-G*	E III-G*		E I-G**
Abstufung der Enpfindlichkeit	<div><div>höher</div><div>geringer</div></div>						

* bedenklich hinsichtlich Alkalireaktion durch präkambrische Grauwacke

** unbedenklich hinsichtlich Alkalireaktion durch präkambrische Grauwacke

Grafisch anschaulich können die Daten der Tabelle nach Abb. 7-7 zur Diskussion gestellt werden.

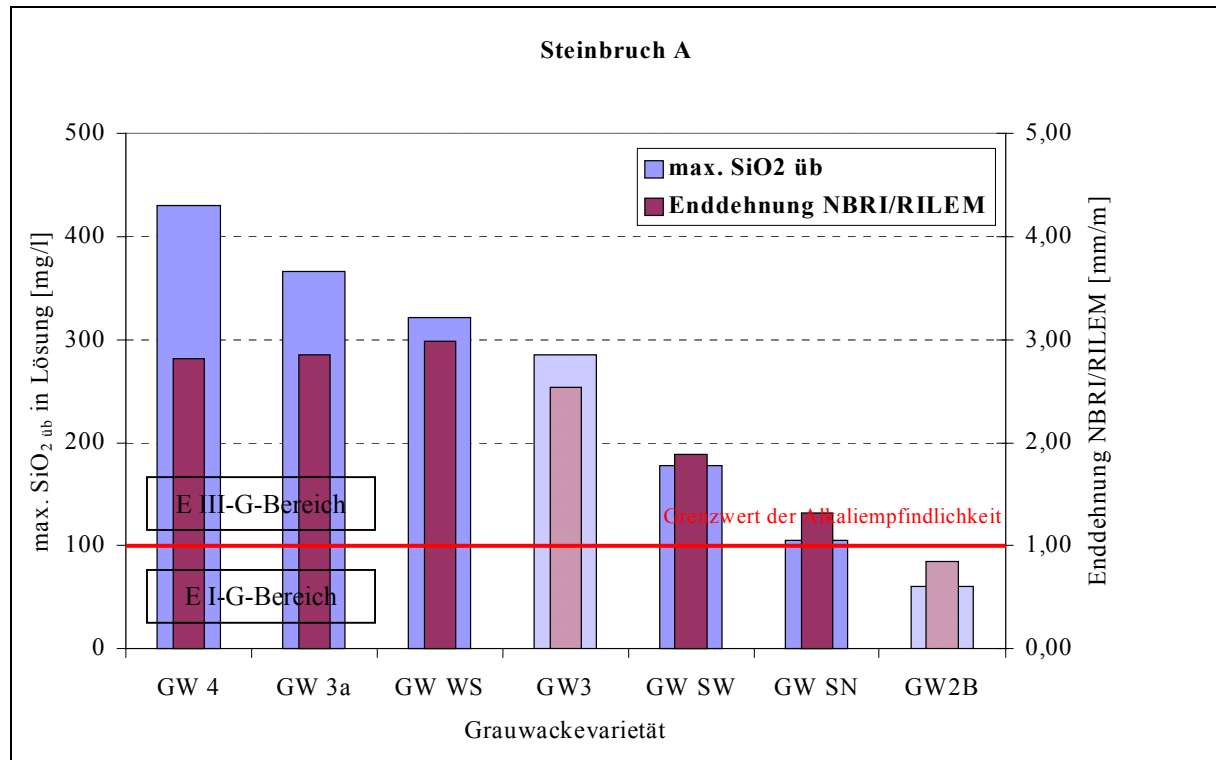


Abb. 7-3: Für die Einschätzung der Alkaliempfindlichkeit maßgebliche Maximalwerte der SiO₂-Überschüsse (Löslichkeitsverfahren) und Enddehnungen (Mörtelprismen-test) im Vergleich; Steinbruch A; Vergleichsproben GW3 und GW2B

- Löslichkeitsverfahren:

Für jede Probe kann ein maximaler in Lösung vorliegender Kieselsäureüberschuss bestimmt werden, der über der Grenzkonzentration von 100 mg/l liegt. Demnach sollte für alle Grauwacken des Steinbruches A die Alkaliempfindlichkeitsklasse E III-G maßgeblich sein.

Schließt man darüber hinaus anhand der Differenzierbarkeit der maximal bestimmten Kieselsäureüberschüsse auf eine Abstufung der Intensität einer im Beton ablaufenden Alkalireaktion – je weniger Kieselsäureüberschuss vorliegt, desto geringere Schädigungen müssten verursacht werden – erlangt man zu dem in Tab. 7-1 (S. 114) in der siebenten Zeile angegebenen Ergebnis. Demzufolge müssten die Grauwacken GW 4, GW 3a und GW WS den Beton noch intensiver schädigen als die GW3. Die GW SW sollte im mittleren Dehnungs- bzw. Rissbildungsbereich liegen, währenddessen die Probe GW SN im Beton zu Schäden führen müsste, die in ihrem Ausmaß denen der GW2B ähneln. Diese sollten jedoch

jetzt ebenfalls über den Grenzwerten nach Alkali-Richtlinie liegen und so zu einer Einstufung als alkaliempfindlich (E III-G) führen.

- Mörtelprismen-test

Beeindruckend ist, dass hier hinsichtlich der qualitativen Beurteilung der Proben zum Löslichkeitsverfahren vollkommen identische Ergebnisse erhalten werden. Demnach wird auch nach dem Mörtelprismen-test für den Steinbruch A keine alkaliunempfindliche Grauwacke gefunden. Alle Proben übersteigen den festgelegten Dehnungsgrenzwert von 1 mm/m. Eine Einstufung der fünf Grauwacken in die Alkaliempfindlichkeitsklasse E III-G wird also durch beide Verfahren gleichermaßen vorausgesagt.

Darüber hinaus ist selbst die Abstufung der aufgrund der Dehnungsendwerte zu erwartenden Schädigungsintensität im Beton derer, die nach dem Löslichkeitsverfahren bestimmt wurde, nahezu gleichzusetzen. Lediglich GW 4 und GW WS tauschen ihren Platz im Schema „höher alkaliempfindlich → geringer alkaliempfindlich“. GW SN sollte erneut Betondehnungen sowie Rissbildungen bewirken, die zwar nur unwesentlich über denen der alkaliunempfindlichen GW2B liegen, jedoch trotzdem die Grenzwerte der Alkali-Richtlinie übersteigen. Die GW SW sollte eindeutig im E III-G-Bereich liegen, nicht aber das Schädigungspotenzial der GW3 erreichen. Letztlich müssten GW WS, GW 3a und GW 4 im Betonversuch die höchsten Dehnungsendwerte und/oder ausgeprägtesten Rissbilder aufweisen, um dem aus dem Mörtelprismen-test ableitbaren Schädigungspotenzial gerecht werden zu können.

Die Prüfung nach Teil 3 der Alkali-Richtlinie soll nun zeigen, inwieweit sich die vorläufigen Einstufungen der Alkaliempfindlichkeiten wie auch die Abstufungen der Schädigungspotenziale durch die Schnellverfahren im verbindlichen Betonversuch wiederfinden.

7.1.4 Maßgebende Prüfung nach Teil 3 der Alkali-Richtlinie des DAfStb

Die Dehnungen der Probekörper gehen aus Abb. 7-4 (S. 117) hervor. Über die maximalen Rissbreiten und die letztlich aus beiden Parametern resultierenden verbindlichen Alkaliempfindlichkeitsklassen gibt Tab. 7-2 (S. 117) Auskunft.

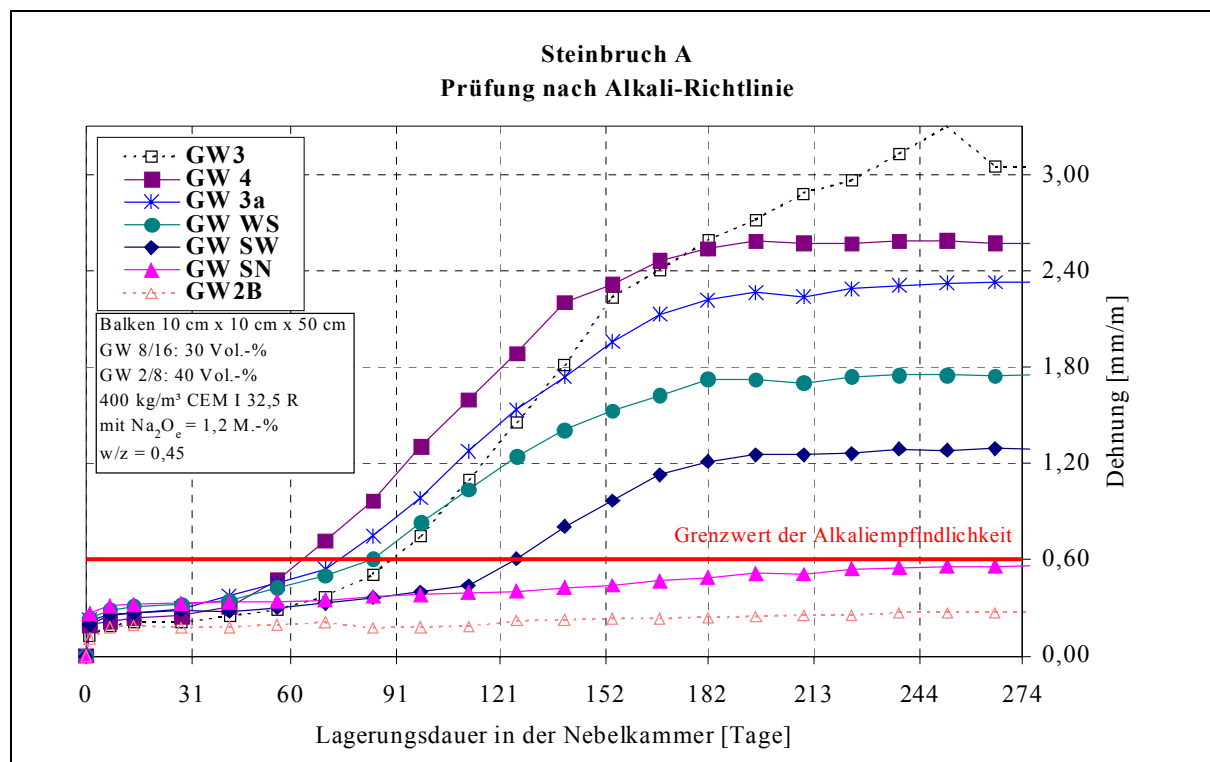


Abb. 7-4: Zeitabhängiger Dehnungsverlauf der Betone mit den Grauwacken aus Steinbruch A nach Alkali-Richtlinie; Vergleichsproben GW3 und GW2B

Tab. 7-2: Alkaliempfindlichkeitseinstufung der Proben aus Steinbruch A mit Dehnungs- und Rissbreitenwerten; Vergleichsproben GW3 und GW2B

Prüfung nach Teil 3 der Alkali-Richtlinie des DAfStb							
Grauwacke	GW3	GW 4	GW 3a	GWWS	GWSW	GW SN	GW2B
Enddehnung [mm/m]	3,05	2,58	2,33	1,75	1,29	0,57	0,27
(Grenzwert)	(0,60)						
max. Rissbreite [mm]	0,85	0,80	0,85	0,50	1,30	0,25	0,10
(Grenzwert)	(0,20)						
Alkaliempfindlichkeitsklasse	E III-G*						E I-G**
Abstufung der Empfindlichkeit	<div style="display: flex; justify-content: space-between; align-items: center;"> höher (Bezugsgröße Dehnung) geringer </div>						

* bedenklich hinsichtlich Alkalireaktion durch präkambrische Grauwacke

** unbedenklich hinsichtlich Alkalireaktion durch präkambrische Grauwacke

Alle Gesteine aus dem Steinbruch A müssen somit auch nach dem Betonversuch der Alkaliempfindlichkeitsklasse E III-G zugeordnet werden. Daher steht als wichtigste Aussage fest:

Anhand des Mörtelprimentestes aber auch des direkt am Gestein durchgeführten Löslichkeitsverfahrens und somit des Kriteriums des Kieselsäureüberschusses werden richtige Einschätzungen bezüglich der zu erwartenden Alkaliempfindlichkeits-einstufungen aller fünf Grauwackeproben aus Steinbruch A getroffen.

Dabei sind dem Löslichkeitsverfahren hinsichtlich der Genauigkeit bei der zusätzlich abstufenden Beurteilung der Schädigungspotenziale der Grauwacken aus Steinbruch A (ohne Vergleichsproben GW3 und GW2B) gegenüber dem Mörtelprimentest sogar Vorteile zuzusprechen. Der Gang von höher alkaliempfindlich zu geringer alkaliempfindlich wird durch das Kriterium des Kieselsäureüberschusses nahezu exakt indiziert. Berücksichtigt man die Tatsache, dass die Vergleichsprobe GW3 aufgrund der Inhomogenitäten innerhalb ihres Entnahmebereiches im Steinbruch (vgl. Anmerkung am Ende von Pkt. 3.1.2) größere Dehnungstoleranzen aufweisen kann, gliedert sich auch diese Varietät in den eindeutig erkennbaren Zusammenhang zwischen beiden Parametern nach Abb. 7-5 (S. 119) ein. Idealerweise entspricht nun ein maximaler Kieselsäureüberschusswert aus dem Löslichkeitsverfahren von 100 mg/l dem Dehnungsgrenzwert nach Alkali-Richtlinie von 0,6 mm/m.

Demzufolge lässt sich wiederholt eine lineare Abhängigkeit, diesmal zwischen dem maximalen Überschuss an SiO_2 unter reaktionsbeschleunigenden Bedingungen und der Enddehnung der Betonbalken nach Alkali-Richtlinie, formulieren (Abb. 7-6, S. 120, oben).

Eine solche Korrelation ist aus den Ergebnissen des Mörtelprimentests deutlich schwieriger zu interpretieren (Abb. 7-6, S. 120, unten), da das höhere Schädigungspotenzial der Proben GW 4 und GW 3a gegenüber der Probe GW WS nicht realitätsnah angezeigt wird.

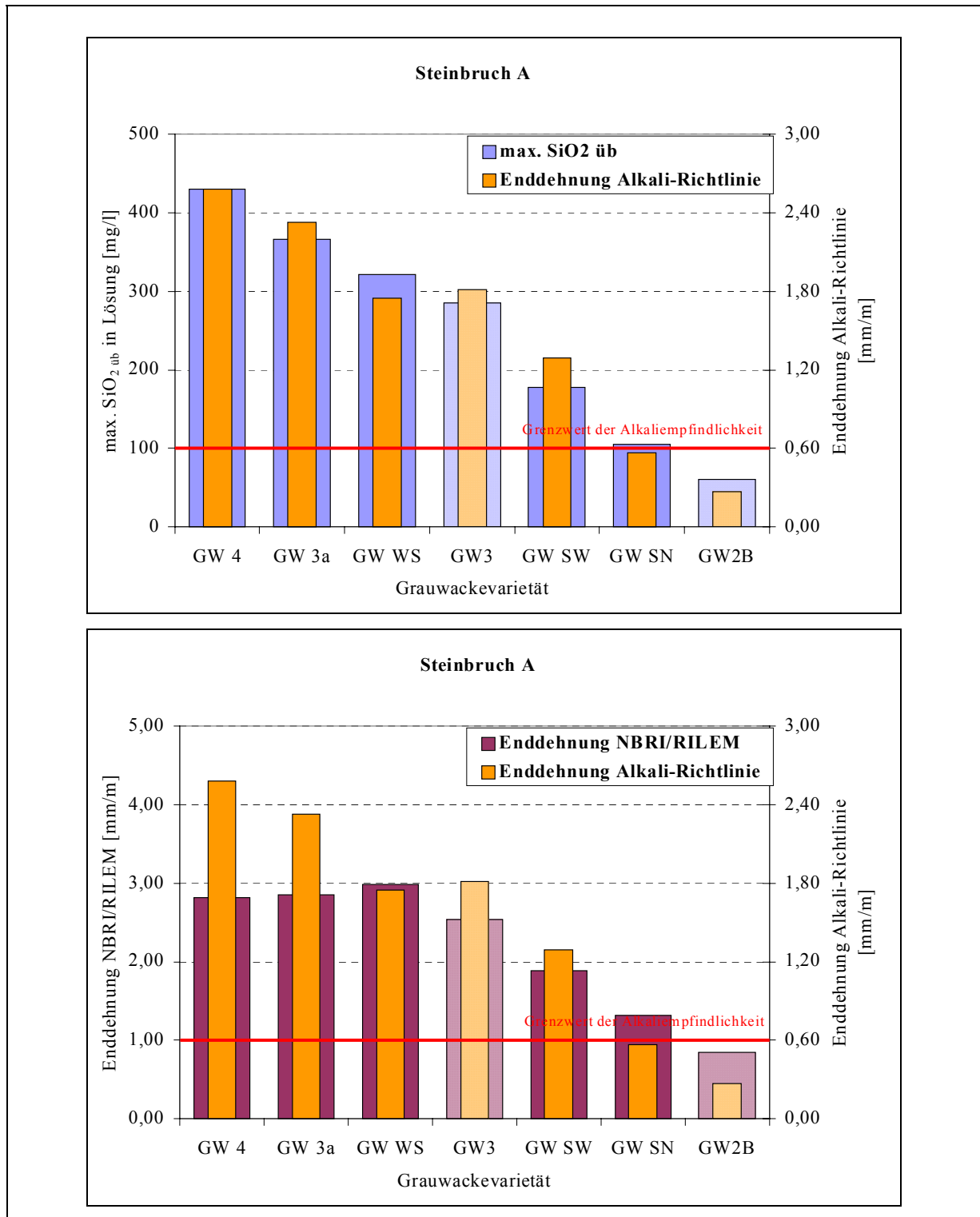


Abb. 7-5: Für die Beurteilung der Alkaliempfindlichkeit maßgebliche Maximalwerte der SiO₂-Überschüsse (Löslichkeitsverfahren) bzw. Enddehnungen (Mörtelprimentest) im Vergleich zu den Enddehnungswerten nach Alkali-Richtlinie; Steinbruch A; Vergleichsproben GW3 (Dehnungsendwert nach [70]) und GW2B

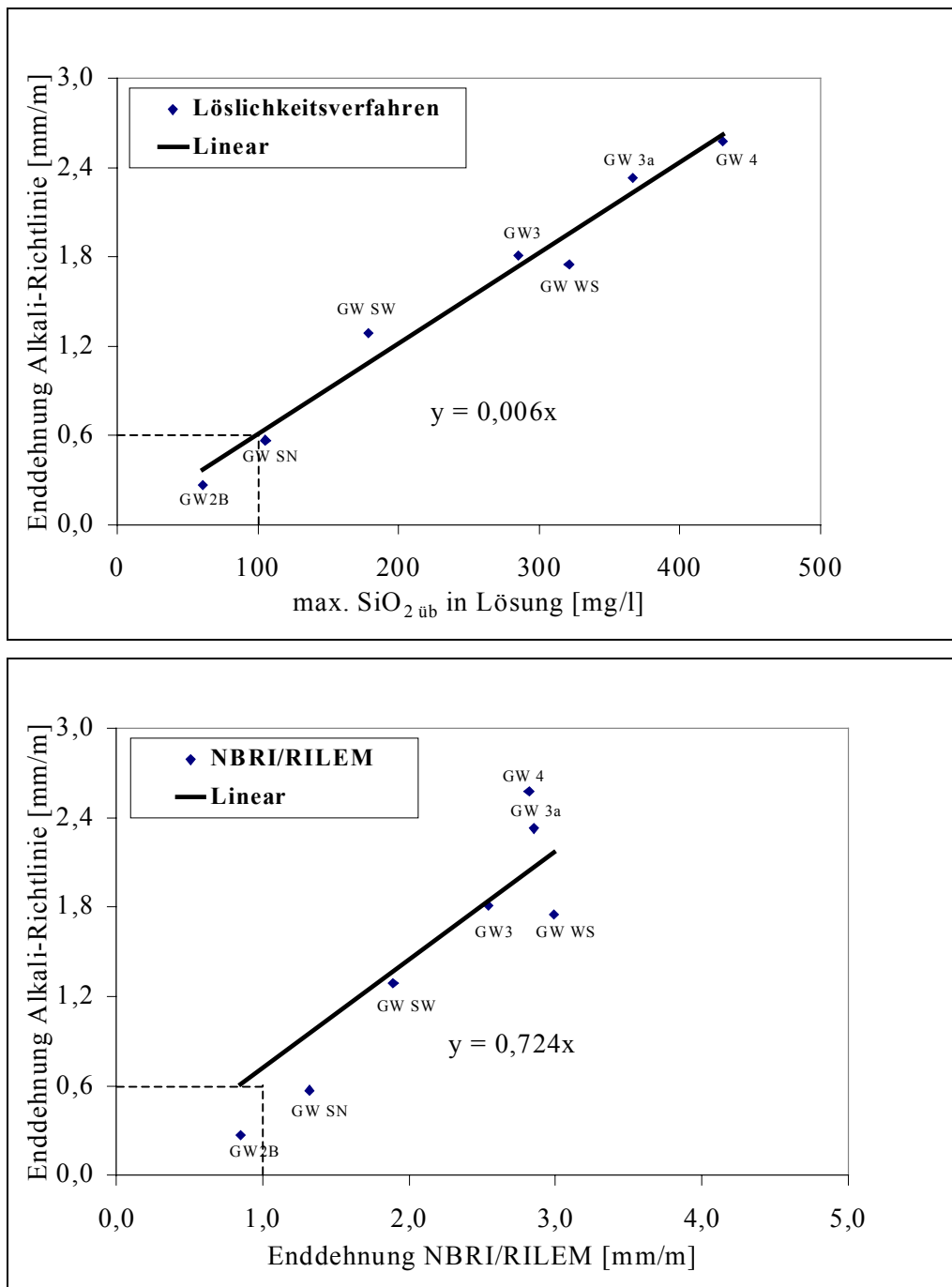


Abb. 7-6: Abhängigkeit zwischen maximalen SiO₂-Überschüssen (Löslichkeitsverfahren) bzw. Enddehnungen nach NBRI/RILEM (Mörtelprimentest) und Enddehnungen nach Alkali-Richtlinie; Proben Steinbruch A; Vergleichsproben GW3 (Dehnungsendwert nach [70]) und GW2B

7.2 Steinbruch B

7.2.1 Anwendung des entwickelten Löslichkeitsverfahrens

Bezüglich der Grauwacken aus dem Steinbruch B geht aus Abb. 7-7 hervor, dass die in den alkalischen Lösungen vorliegenden überschüssigen Kieselsäuremengen generell wesentlich geringer sind. Sie liegen ausnahmslos unter den Werten der Vergleichsprobe GW3 und sind teilweise mit denen der unempfindlichen GW2B vergleichbar.

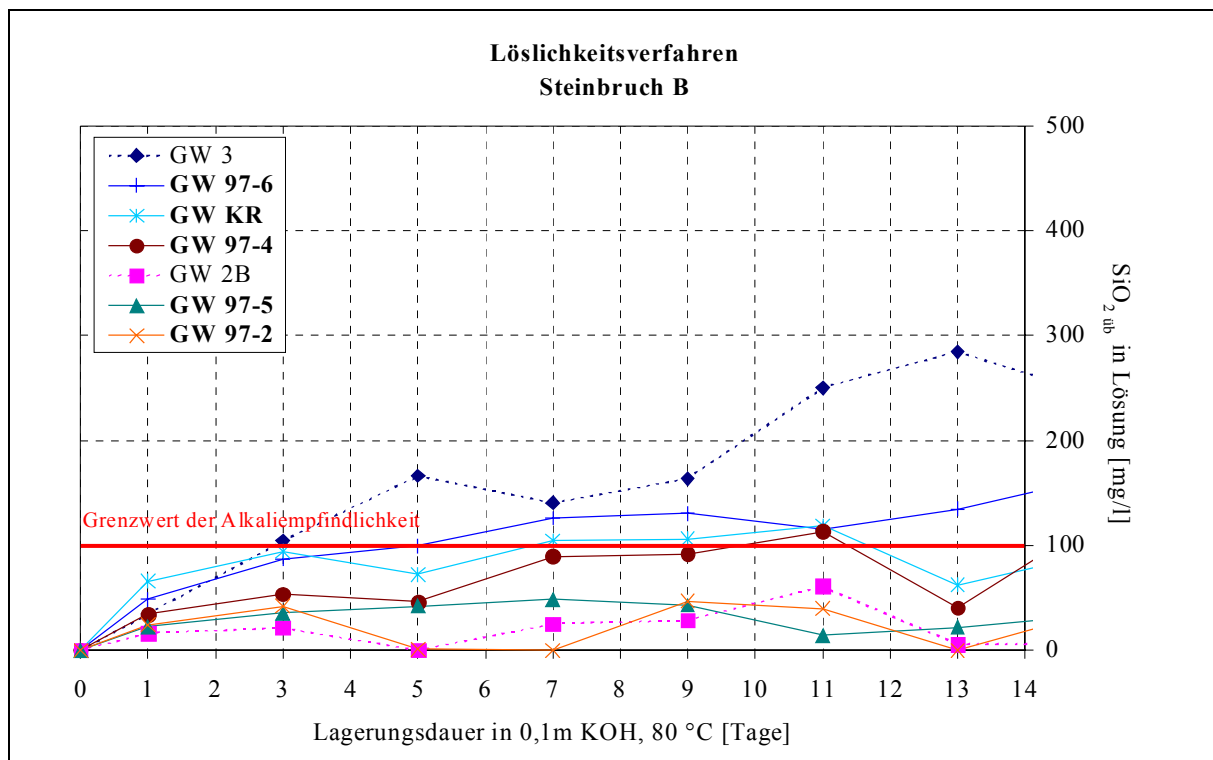


Abb. 7-7: Ergebnisse des Löslichkeitsverfahrens für die Grauwacken aus Steinbruch B; GW3 und GW2B als Vergleichsprobe

Eine Differenzierung ist bei diesen Proben schwieriger vorzunehmen, da sich die Kieselsäureüberschussanteile in ihrem zeitlichen Verlauf untereinander sehr ähnlich verhalten. Die Grauwacke GW 97-6 erreicht mit ca. 149 mg/l überschüssiger Kieselsäure nach 14 Tagen Lagerungszeit den höchsten Wert. Die Proben GW KR und GW 97-4 liegen mit bereits am 11. Lagerungstag bestimmten maximalen 118,9 mg/l bzw. 113,0 mg/l nahezu gleichauf und überschreiten den festgelegten Grenzwert von 100 mg/l Kieselsäureüberschuss zu diesem Zeitpunkt nur geringfügig. Die Proben GW 97-2 und GW 97-5 setzen letztlich – wie auch die Vergleichsprobe GW2B – keine SiO₂-Überschussanteile frei, die über den Grenzwert von 100 mg/l Lösung hinausgehen.

7.2.2 Anwendung des Mörtelprismen tests nach NBRI/RILEM

Im Vergleich zu den Löslichkeitsversuchen liefert der Mörtelprismen test nach NBRI/RILEM diesmal konträre Ergebnisse. Vier der beprobten Gesteine aus Steinbruch B liegen in ihrer Enddehnung in eindeutig alkaliempfindlichen Bereichen. Abb. 7-8 belegt, dass die GW 97-6 sogar eine Enddehnung liefert, die mit 2,59 mm/m noch über der der stark betonschädigenden Vergleichsprobe GW3 liegt.

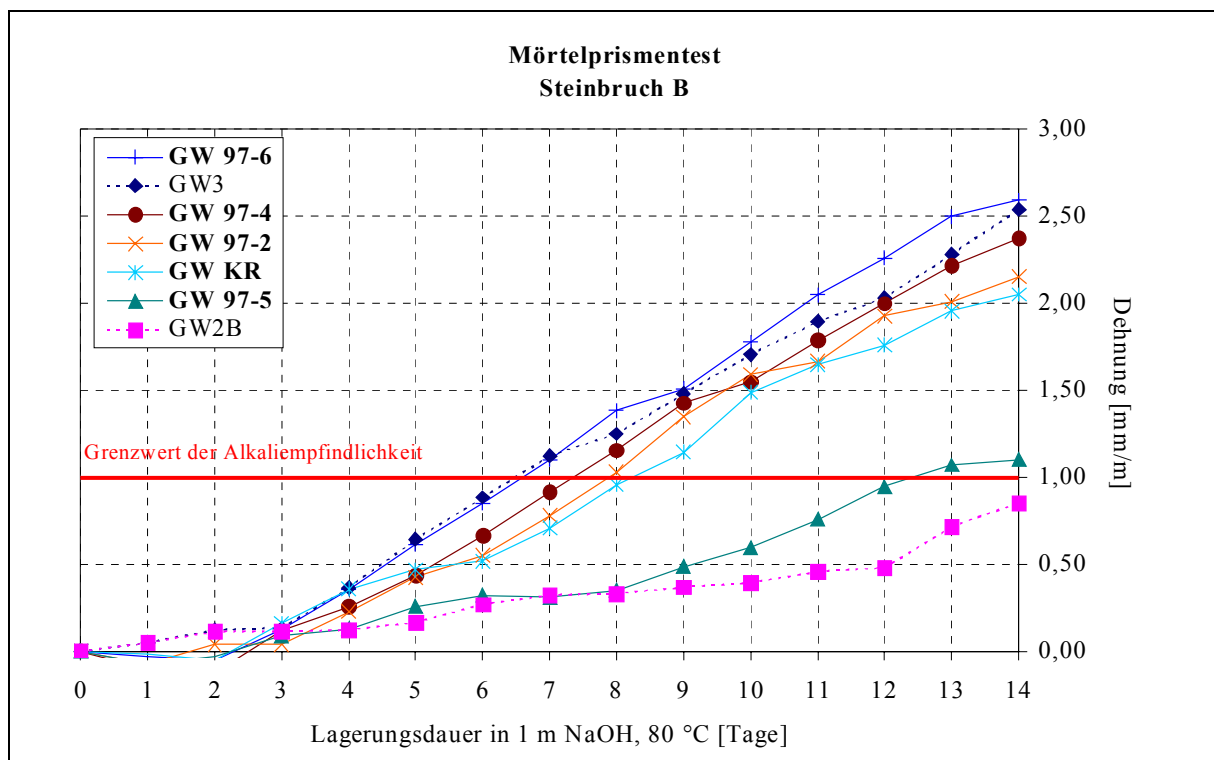


Abb. 7-8: Ergebnisse des Mörtelprismen tests für die Grauwacken aus Steinbruch B; GW3 und GW2B als Vergleichsprobe

Aber auch die Proben GW 97-4, GW 97-2 und GW KR liegen in Dehnungsbereichen, die ein noch recht hohes Schädigungspotenzial im Beton vermuten lassen. Lediglich für die Grauwacke GW 97-5 werden zwischen den Ergebnissen beider Verfahren bessere Übereinstimmungen festgestellt. Diese Probe verläuft innerhalb des NBRI/RILEM-Tests ähnlich der GW2B, übersteigt allerdings mit einem Endwert von 1,10 mm/m ebenfalls den Grenzwert der Alkaliempfindlichkeit.

7.2.3 Vergleichende Einschätzung der Alkaliempfindlichkeit anhand beider Schnellprüfverfahren

Anhand dieser Ergebnisse lassen sich für eine aus dem Löslichkeitsverfahren sowie dem Mörtelprimentest resultierende Alkaliempfindlichkeitseinschätzung der Gesteinsproben des Steinbruches B folgende Aussagen nach Tab. 7-3 treffen.

Tab. 7-3: Einschätzung der Alkaliempfindlichkeit der Proben aus Steinbruch B nach dem Löslichkeitsverfahren; Vergleichsproben GW3 und GW2B

Löslichkeitsverfahren zur Bestimmung der überschüssigen Kieselsäure							
Grauwacke	GW3	GW97-6	GWKR	GW97-4	GW2B	GW97-5	GW97-2
max. SiO ₂ üb [mg/l]	285,0	149,1	118,9	113,0	60,8	48,6	46,9
Grenzwert [mg/l]	100,0						
alkaliempfindlich (ja/nein)	ja	ja			nein	nein ¹¹	
voraussichtliche Einstufung	E III-G [*]	E III-G [*]			E I-G ^{**}	E I-G ^{**,11}	
Abstufung der Empfindlichkeit	<div><div>höher</div><div></div><div>geringer</div></div>						
Mörtelprimentest nach NBRI/RILEM							
Grauwacke	GW97-6	GW3	GW97-4	GW97-2	GWKR	GW97-5	GW2B
Enddehnung [mm/m]	2,59	2,54	2,38	2,16	2,05	1,10	0,85
Grenzwert [mm/m]	1,00						
alkaliempfindlich (ja/nein)	ja	ja	ja	ja ¹²	ja	ja ¹²	nein
voraussichtliche Einstufung	E III-G [*]	E III-G [*]	E III-G [*]	E III-G ^{*,12}	E III-G [*]	E III-G ^{*,12}	E I-G ^{**}
Abstufung der Alkaliempfh.	<div><div>höher</div><div></div><div>geringer</div></div>						

¹¹ Widerspruch zum Mörtelprimentest

¹² Widerspruch zum Löslichkeitsverfahren

* bedenklich hinsichtlich Alkalireaktion durch präkambrische Grauwacke

** unbedenklich hinsichtlich Alkalireaktion durch präkambrische Grauwacke

Die in der Tabelle dargestellten Daten gehen ebenfalls aus Abb. 7-9 hervor.

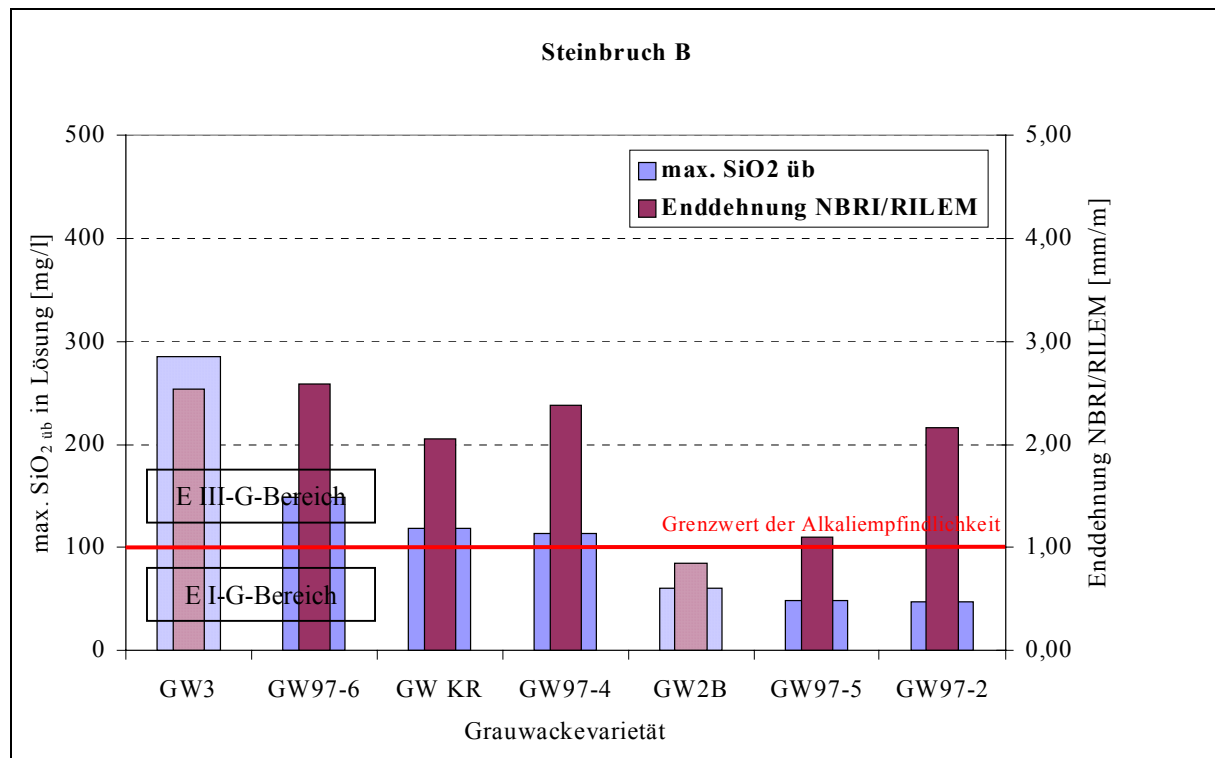


Abb. 7-9: Für die Einschätzung der Alkaliempfindlichkeit maßgebliche Maximalwerte der SiO₂-Überschüsse (Löslichkeitsverfahren) und Enddehnungen (Mörtelprismen-test) im Vergleich; Steinbruch B; Vergleichsproben GW3 und GW2B

- Löslichkeitsverfahren

Anhand der bestimmten maximalen Kieselsäureüberschussanteile sollten die Grauwacken GW 97-5 sowie GW 97-2 als alkaliunempfindlich deklariert werden können (E I-G). Da bei diesen Proben sogar noch geringere SiO₂-Überschüsse analysiert werden als bei der GW2B, müssten daraus resultierend Betonschädigungsreaktionen nahezu vollkommen ausbleiben. Für die über dem Grenzwert von 100 mg/l liegenden Proben GW 97-6, GW KR und GW 97-4 sollte hingegen die Alkaliempfindlichkeitsklasse E III-G maßgeblich sein. Aufgrund dessen, dass sich die maximal in Lösung vorliegenden Kieselsäureüberschüsse dieser Varietäten des Steinbruches B in einer Zone von nur bis zu ca. 50 mg/l über dem Grenzwert von 100 mg/l aufhalten, kann allerdings vermutet werden, dass die Intensität einer stattfindenden Betonschädigung gering ausfällt. Demnach ist hier eine nur knappe Überschreitung der zulässigen Dehnungen bzw. Rissbreiten nach Alkali-Richtlinie zu erwarten.

- Mörtelprismenstest

Besonders durch Abb. 7-9 (S. 124) wird deutlich veranschaulicht, dass die Ergebnisse der vorläufigen Einstufung nach dem direkten Löslichkeitsverfahren diesmal mit denen der an den selben Proben durchgeführten Mörtelprismenschnelltests nach NBRI/RILEM nur ungenügend übereinstimmen. Zieht man den Mörtelprismenstest für eine voreinschätzende Beurteilung der Alkaliempfindlichkeit der Gesteine zurate, müsste für alle Proben des Steinbruches B die Alkaliempfindlichkeitsklasse E III-G gelten. Durch die Dehnungsmessungen bei 80 °C wird jetzt auch den Proben GW 97-2 und GW 97-5 ein Alkaliempfindlichkeitspotenzial zugesprochen, wobei die GW 97-2 deutlich messbare Schädigungen zeigen müsste. Für die Probe GW 97-5 sind Dehnungen bzw. Rissbildungen in einem geringen Bereich oberhalb der Grenzwerte nach Alkali-Richtlinie zu erwarten. GW 97-6, GW 97-4 und GW KR müssten in dieser vom Löslichkeitsverfahren abweichenden Reihenfolge von höher zu geringer alkaliempfindlich reagieren, wobei die Schädigungsintensität der GW 97-6 mit der GW3 zu vergleichen sein sollte.

Die Tatsache, dass zwischen den Ergebnissen beider Verfahren diese teilweise beträchtlichen qualitativen wie auch quantitativen Differenzen festzustellen sind, ist als besonders wertvoll einzuschätzen. Die nun folgende verbindliche Einstufung der Proben aus Steinbruch B nach Alkali-Richtlinie muss nämlich aufzeigen, ob das Kriterium des Kieselsäureüberschusses aus dem Löslichkeitsverfahren zum Kriterium der Dehnung nach NBRI/RILEM in der realitätsgetreuen Beurteilung der Grauwacken tatsächlich konkurrenzfähig bzw. sogar im Vorteil ist.

7.2.4 Maßgebende Prüfung nach Teil 3 der Alkali-Richtlinie des DAfStb

Aus Abb. 7-10 und Tab. 7-4 (beide S. 126) wird ersichtlich, dass sich die Proben des Steinbruches B diesmal nicht ausschließlich anhand der Dehnungswerte in Alkaliempfindlichkeitsklassen einstufen bzw. hinsichtlich einer Abstufung des Schädigungspotenzials eindeutig beurteilen lassen.

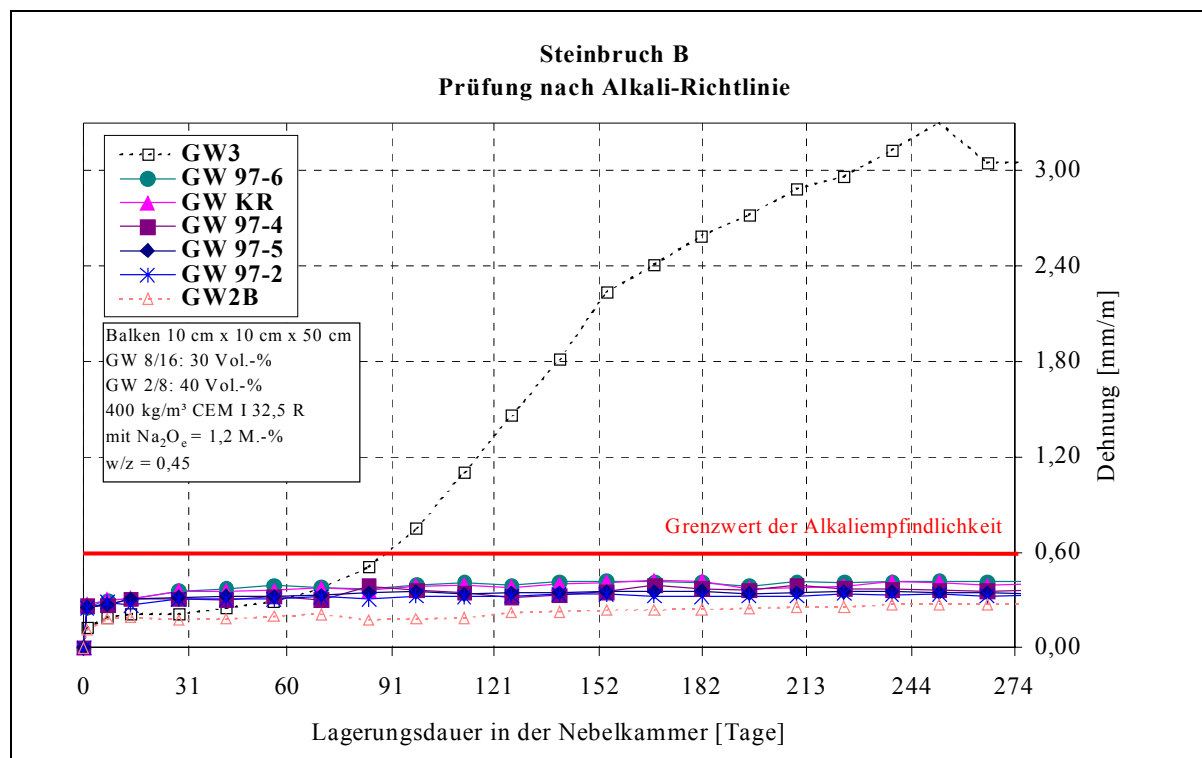


Abb. 7-10: Zeitabhängiger Dehnungsverlauf der Betone mit den Grauwacken aus Steinbruch B nach Alkali-Richtlinie; Vergleichsproben GW3 und GW2B

Tab. 7-4: Alkaliempfindlichkeitseinstufung der Proben aus Steinbruch B mit Dehnungs- und Rissbreitenwerten; Vergleichsproben GW3 und GW2B

Prüfung nach Teil 3 der Alkali-Richtlinie des DAfStb							
Grauwackebez.	GW3	GW97-6	GWKR	GW97-4	GW97-5	GW97-2	GW2B
Enddehnung [mm/m]	3,05	0,42	0,40	0,36	0,34	0,33	0,27
(Grenzwert)	0,60						
max. Rissbreite [mm]	0,85	0,20	--	0,45	--	--	0,10
(Grenzwert)	0,20						
Alkaliempfindlichkeitsklasse	E III-G*	E III-G*	E I-G**	E III-G*	E I-G**		E I-G**
Abstufung der Empfindlichkeit	(Bezugsgröße Dehnung)						
	höher						geringer

* bedenklich hinsichtlich Alkalireaktion durch präkambrische Grauwacke

** unbedenklich hinsichtlich Alkalireaktion durch präkambrische Grauwacke

Keine der Proben überschreitet den Grenzwert der Betondehnung von 0,6 mm/m, was anzeigt, dass ein generell geringeres Schädigungspotenzial im Vergleich zum Steinbruch A vorliegt. Über das Dehnungskriterium müsste somit für alle Proben eine Einstufung nach E I-G erfolgen. Diese Klassifizierung wird jedoch bei den Gesteinen GW 97-6 und GW 97-4 durch das Erreichen bzw. Überschreiten der maximalen Rissbreiten an den Würfeln aufgehoben. Für diese Grauwacken gilt somit die Klasse E III-G. Da bei den Gesteinen GW KR, GW 97-5 und GW 97-2 neben der zulässigen Dehnung auch keine Risse aufgetreten sind, bleibt hier die Einstufung nach E I-G verbindlich.

Demzufolge sind auch für die Grauwacken aus dem Steinbruch B von dem Löslichkeitsverfahren die richtigen Einschätzungen hinsichtlich der zu erwartenden Alkaliempfindlichkeitseinstufungen getroffen worden.

Einzige Ausnahme bildet die GW KR, bei der es sich allerdings um einen Rhyolith-Gang im Steinbruch, also nicht um Grauwacke handelt.

Im direkten Vergleich zum Mörtelprismmentest liegen somit die Vorteile diesmal noch eindeutiger auf der Seite des Löslichkeitsverfahren. Zur näheren Diskussion hierfür kann die Abb. 7-11 (S. 128) herangezogen werden.

Die durch das Löslichkeitsverfahren gewonnenen Werte der maximalen Kieselsäureüberschüsse lassen sich viel eindeutiger dem reellen Schädigungsverhalten der Proben im Beton zuordnen als die Dehnungsendwerte aus dem Mörtelprismmentest. Währenddessen die SiO_2 -Überschusswerte deutlich auf das vorliegende, allgemein geringere Schädigungspotenzial hinweisen, werden durch die Dehnungen nach NBRI/RILEM wesentlich höhere Betonschädigungen indiziert. Nicht nur der Rhyolith GW KR, sondern sogar zwei der Grauwackevarietäten, die GW 97-2 und die GW 97-5, werden in ihrer Alkaliempfindlichkeit vom Mörtelprismmentest falsch eingestuft. Auch die erkennbare Abstufung der Betondehnungswerte von höher zu geringer alkaliempfindlich wird wieder nur vom Kriterium des Löslichkeitsverfahrens in angemessener Weise repräsentiert. Hier ist jedoch anzumerken, dass man bei den äußerst geringen Dehnungsunterschieden kaum von einer klar differenzierbaren Abstufung sprechen kann, die zudem durch die Rissbreiten abweichend angezeigt wird (vgl. GW 97-6 und GW 97-4 in Tab. 7-4, S. 126).

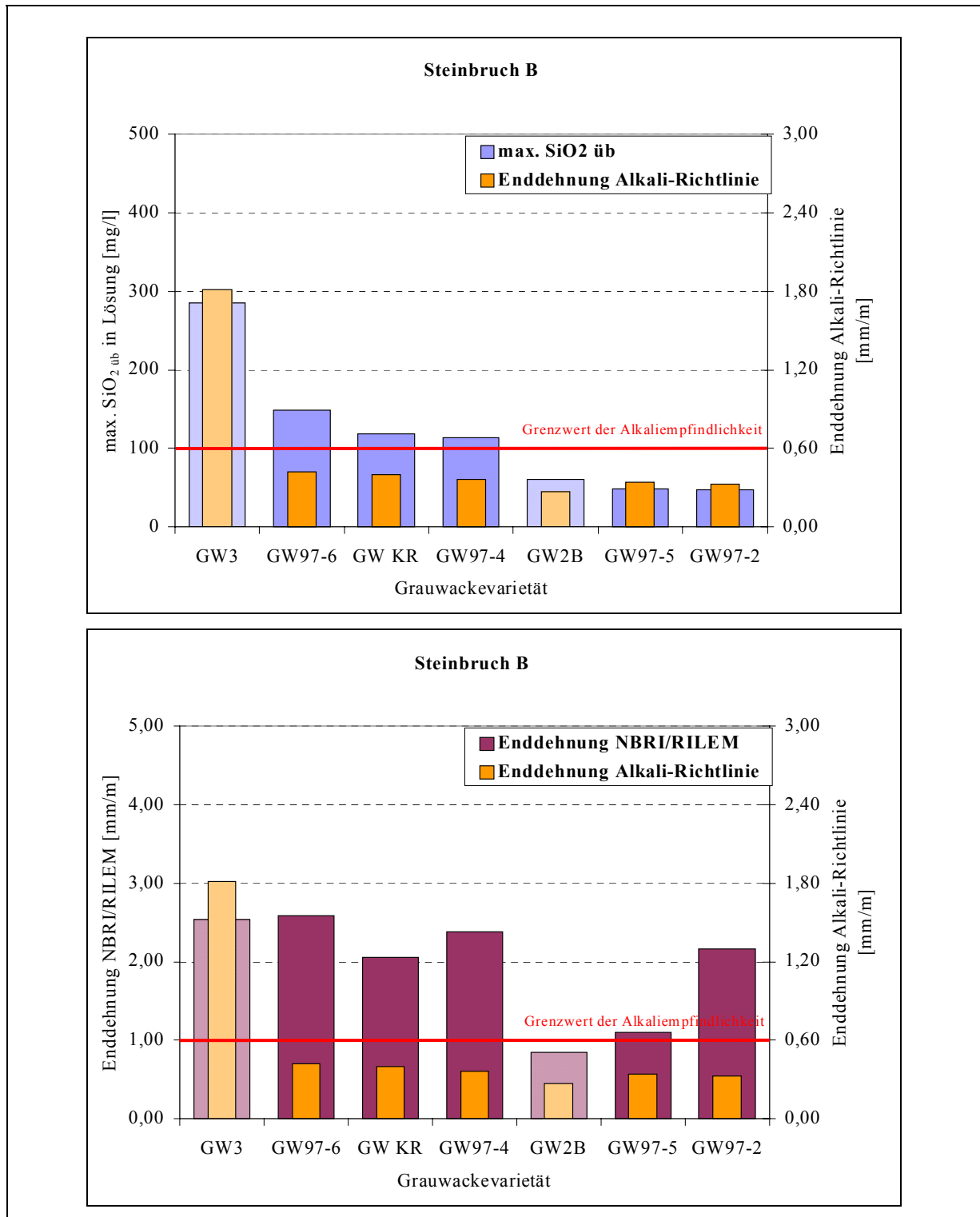


Abb. 7-11: Für die Beurteilung der Alkaliempfindlichkeit maßgebliche Maximalwerte der SiO₂-Überschüsse (Löslichkeitsverfahren) bzw. Enddehnungen (Mörtelprimentest) im Vergleich zu den Enddehnungswerten nach Alkali-Richtlinie; Steinbruch B; Vergleichsproben GW3 (Dehnungsendwert nach [70]) und GW2B

Trotzdem ist die Tendenz zu erkennen, dass die Dehnungen der Prüfbalken mit der Menge an überschüssigem SiO_2 korrelieren, weshalb eine mathematische Abhängigkeit zwischen beiden Parametern in Analogie zum Steinbruch A formuliert werden soll (Abb. 7-12).

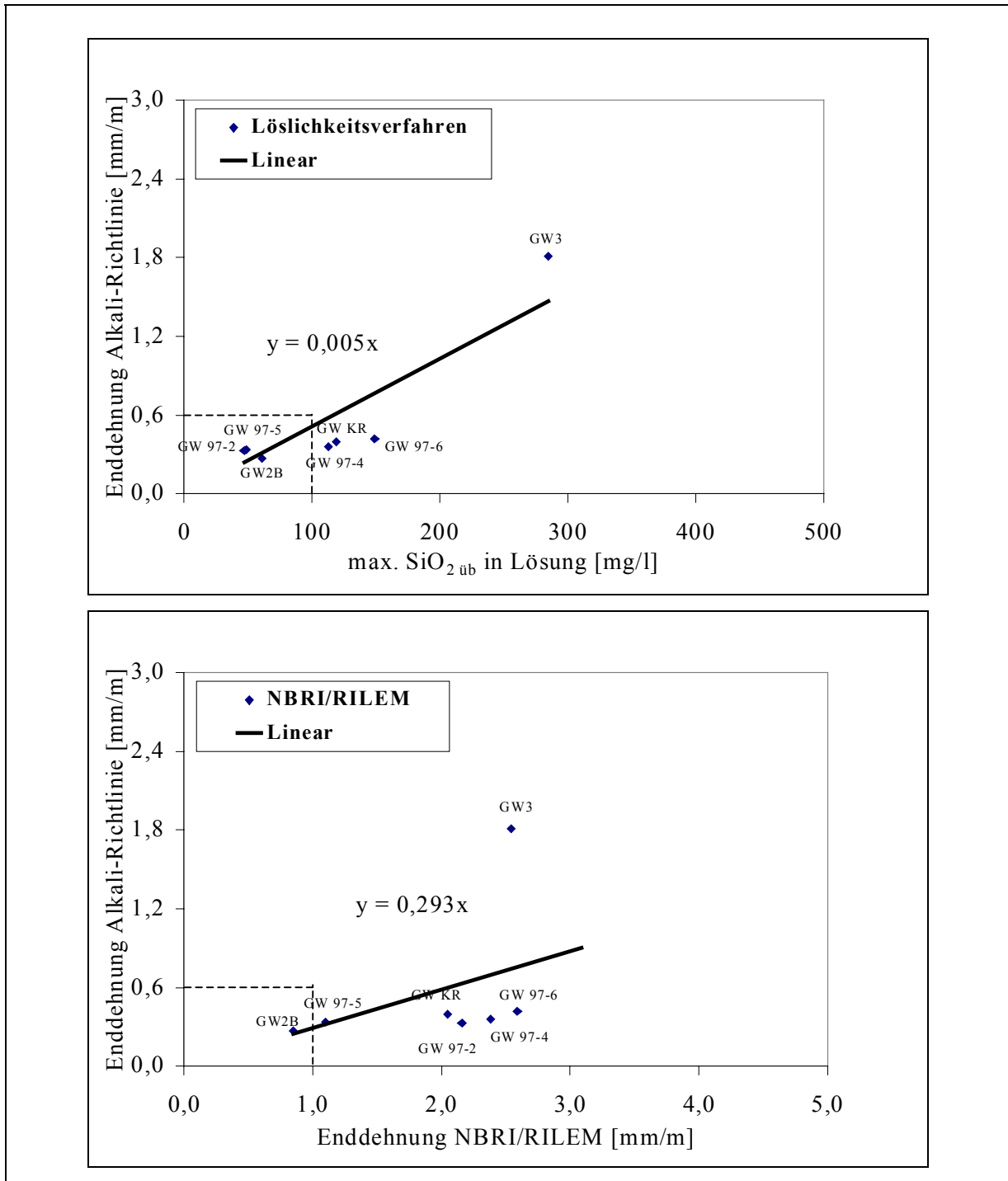


Abb. 7-12: Abhängigkeit zwischen maximalen SiO_2 -Überschüssen (Löslichkeitsverfahren) bzw. Enddehnungen nach NBRI/RILEM (Mörtelprimentest) und Enddehnungen nach Alkali-Richtlinie; Proben Steinbruch B; Vergleichsproben GW3 (Dehnungsendwert nach [70]) und GW2B

Bemerkenswerterweise stellt sich dabei ein Proportionalitätsfaktor ein, der mit 0,005 nur gering von dem bei Steinbruch A ermittelten (0,006) abweicht. Eine solche Korrelation gilt im Gegensatz dazu nicht für die Beziehung „Enddehnung nach NBRI/RILEM – Enddehnung Alkali-Richtlinie“. Die bestimmten Faktoren liegen hier mit 0,724 (Steinbruch A) und 0,293 (Steinbruch B) weit auseinander und lassen eine steinbruchübergreifende Betrachtung der Gesteinsproben nicht zu.

8 Schlussfolgerungen und Ausblick

Das an den Grauwacken GW3 und GW2B entwickelte Löslichkeitsverfahren zur Bestimmung der überschüssigen Kieselsäure erweist sich auch nach Anwendung auf insgesamt neun weitere Grauwackeproben aus der Lausitz als eine gegenüber dem Betontest nach Teil 3 der Alkali-Richtlinie des DAfStb qualitativ gleichwertige Prüfmethode. Bis auf eine Ausnahme (GW KR), bei der es sich allerdings um ein Rhyolithgestein handelt, werden hinsichtlich der Alkaliempfindlichkeitseinstufung der Varietäten identische Ergebnisse erhalten. Dies gelingt gegenüber dem Betonversuch innerhalb wesentlich kürzerer Prüfzeit (14 Tage statt neun Monate) sowie durch Untersuchungen unmittelbar am Korn. Somit stellt das Löslichkeitsverfahren im direkten Vergleich zum international üblichen NBRI/RILEM-Mörtelprismenschnelltest eine zeitlich vergleichbare, jedoch sicherere Methode dar. Nach NBRI/RILEM werden zwei Grauwacken hinsichtlich ihrer Alkaliempfindlichkeit falsch eingeschätzt sowie Abstufungen im Schädigungspotenzial der Proben verzerrt dargestellt.

Demzufolge gelingt es innerhalb dieser Arbeit erstmals, mittels eines direkten chemischen Kriteriums verlässliche Aussagen zur Alkaliempfindlichkeit von Grauwacken treffen zu können. Die grundlegenden Voraussetzungen dafür liegen im Verständnis des Chemismus einer Grauwackereaktion selbst begründet.

Demnach darf – wie bisher praktiziert – nicht ausschließlich die aus dem Gestein lösliche Gesamtkieselsäuremenge als chemisches Kriterium einer Alkaliempfindlichkeit herangezogen werden. Das aus dem Korn teilweise in vergleichbarer Menge lösliche Aluminium übt neben der Kieselsäure ebenfalls einen maßgeblichen Einfluss auf das Schädigungsverhalten einer Grauwacke im alkalischen Milieu des Betons aus. Über eine alumosilicatische Komplexbildung bildet es mit der in der Lösung vorliegenden Kieselsäurekomponente nicht expansive Reaktionsprodukte und reduziert somit den Anteil an löslichem SiO_2 , der für eine schädigende Alkalireaktion im Beton zur Verfügung steht.

Über diesen Inhibitionsmechanismus kommt somit dem Aluminium bei der Beurteilung der Alkaliempfindlichkeit präkambrischer Grauwacken auf direktem chemischen Wege die entscheidende Rolle zu.

Denn nur der Anteil der Kieselsäure, der nicht durch das Aluminium in alumosilicatische Komplexe eingebunden wird, beteiligt sich offensichtlich über eine Alkalisilicat-Gel-Bildung an Betondehnungsreaktionen.

Demzufolge kann ausschließlich dieser als „Kieselsäureüberschuss“ bezeichnete SiO_2 -Anteil als direktes chemisches Alkaliempfindlichkeitskriterium einer Grauwacke herangezogen werden.

Unter den bei der Versuchsdurchführung gewählten Bedingungen (je 10 g der Korngruppen 0,25/0,5, 1/2, 4/8; 15 Tage Lagerung in 0,1 m KOH-Lösung bei 80 °C) kann dabei eine Grenze der Alkaliempfindlichkeit von 100 mg/l maximalem SiO_2 -Überschuss nach 14 Lagerungstagen in der Lösung (arithmetisches Mittel der drei Korngruppen) als Alternative zu den 0,6 mm/m Dehnungen bzw. 0,2 mm Rissbreiten der Betone nach Alkali-Richtlinie angegeben werden. Bei gemessenen Werten, die deutlich über diesem Grenzwert liegen (max. SiO_2 -Überschuss > 150 mg/l), ist von einer erhöhten Alkaliempfindlichkeit (Alkaliempfindlichkeitsklasse E III-G) des Gesteins auszugehen, wobei die Intensität der Betondehnungsreaktionen mit steigendem Kieselsäureüberschuss zunimmt. Es ergibt sich eine lineare Abhängigkeit beider Parameter (vgl. Abb. 8-1, S. 133).

Grauwacken dagegen, bei denen sich SiO_2 -Überschüsse < 100 mg/l einstellen, können als alkaliunempfindlich (E I-G) angesehen werden. Alkalireaktionsbedingte Dehnungen oder Rissbildungen der zugehörigen Betone nach Nebelkammerlagerung sind nicht zu erwarten bzw. liegen in den zulässigen Grenzbereichen. Der o. g. lineare Zusammenhang zwischen maximalen Kieselsäureüberschusswerten und Betondehnungen gilt hier jedoch ausschließlich für einen maximalen $\text{SiO}_{2\text{ub}}$ -Anteil > 43 mg/l. Erst ab diesem Wert treten nach Abb. 8-1 (S. 133) Dehnungsreaktionen auf, die über die generell anzusetzenden Anteile aus Temperatur- und Feuchtigkeitserhöhung durch die Nebelkammereinlagerung hinausgehen. Maximal bestimmte Kieselsäureüberschussanteile von bis zu 43 mg/l zeigen demnach Grauwacken an, bei denen selbst geringste Dehnungsreaktionen im Beton aufgrund einer schädigenden Alkalireaktion ausbleiben sollten.

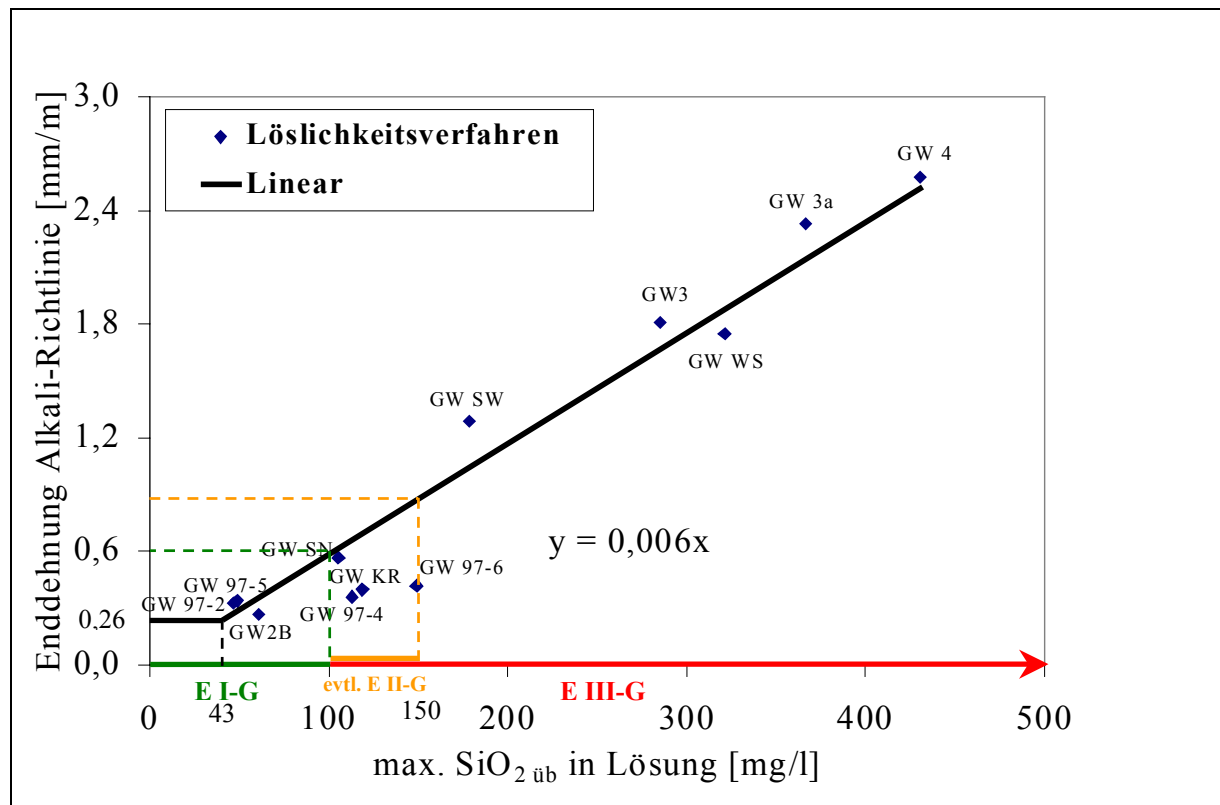


Abb. 8-1: Diagramm zur Alkaliempfindlichkeitsbeurteilung präkambrischer Grauwacken anhand des Kriteriums des Kieselsäureüberschusses

Besonders kritisch muss nach dem Löslichkeitsverfahren die Zuordnung von Grauwackematerial erfolgen, das sich innerhalb des Bereiches von 100 bis 150 mg/l SiO₂-Überschuss, also geringfügig über der definierten Grenze bewegt. Innerhalb dieser „Grauzone“ besteht die Möglichkeit, dass sich die potenzielle Alkaliempfindlichkeit nur durch die Überschreitung der zulässigen Rissbreiten im Beton ausdrückt, währenddessen keine unzulässigen Dehnungsreaktionen stattfinden (Proben GW SN, GW 97-6, GW 97-4). Es ist aber auch denkbar, dass weder bemerkenswerte Dehnungen noch Rissbildungen eintreten, womit nach Alkali-Richtlinie eine Alkaliunempfindlichkeit vorliegt (Rhyolithprobe GW KR). Eine in diesem Fall mögliche und nicht auszuschließende falsche Einstufung auch eines Grauwackegesteins anhand der Löslichkeitsdaten kann jedoch als „auf der sicheren Seite liegend“ bewertet werden. Eventuell wäre für derartige Proben die Definition einer Alkaliempfindlichkeitsklasse E II-G (bedingt brauchbar hinsichtlich Alkalireaktion durch präkambrische Grauwacke) sinnvoll.

Eine kurzfristige Beurteilung der Alkaliempfindlichkeit präkambrischer Grauwacken kann unter Beachtung dieser Grundgedanken somit nach dem Diagramm in Abb. 8-1 erfolgen.

Über den ermittelten Kieselsäureüberschuss kann die Alkaliempfindlichkeitsklasse bestimmt sowie gleichermaßen die Schädigungsintensität (Bezugsgröße Dehnung) der zugehörigen Betone nach Alkali-Richtlinie näherungsweise berechnet werden.

Für $0 \leq \max SiO_{2\ddot{u}b} \leq 43 \text{ mg/l}$ gilt:

$$\varepsilon = \varepsilon_{t,f}$$

mit:	ε	... Enddehnung der Probekörper nach Alkali-Richtlinie, Teil 3 in [mm/m] (vgl. Gl. 5);
	$\varepsilon_{t,f}$... Temperatur- und Feuchtedehnung der Probekörper nach Alkali-Richtlinie, Teil 3 in [mm/m].

Für $\max SiO_{2\ddot{u}b} > 43 \text{ mg/l}$ ergibt sich:

$$\varepsilon = 0,6 \cdot 10^{-2} \max SiO_{2\ddot{u}b}$$

mit:	ε	... Enddehnung der Probekörper nach Alkali-Richtlinie, Teil 3 in [mm/m];
	$\max SiO_{2\ddot{u}b}$... maximaler Kieselsäureüberschuss in Lösung nach dem Löslichkeitsverfahren in [mg/l].

Die eingezeichneten Werte aller untersuchten Proben bestätigen, dass sich Abweichungen von der Ideallinie zumindest für die Bereiche E I-G und E III-G in einem vernachlässigbar kleinen Rahmen bewegen. Für den Bereich E II-G liegt die Ideallinie auf der sicheren Seite.

Im Zuge einer noch umfassenderen Absicherung des Kriteriums „Kieselsäureüberschuss“ gilt es, aufbauend auf diesen gefundenen Zusammenhängen zukünftig sukzessive weitere Grauwackeproben hinsichtlich ihres Löslichkeits- und Betonschädigungsverhaltens vergleichend zu beurteilen. Innerhalb solcher Untersuchungen sollte ferner geprüft werden, inwieweit zusätzlich eine Verminderung des Prüfaufwandes innerhalb des zugrundeliegenden Löslichkeitsverfahrens realisiert werden kann. Diesbezüglich wäre ein Verzicht auf Analysewerte, die vor dem 8.-10. Lagerungstag gewonnen werden, denkbar. Die Maxima an

Kieselsäureüberschuss stellen sich in der Regel nicht vor diesem Zeitpunkt ein. Da sich die entscheidenden Unterschiede im Löslichkeitsverhalten von Kieselsäure und Aluminium zudem oftmals bereits vor Ende des jetzt berücksichtigten 14-tägigen Prüfzeitraumes abzeichnen, könnte eine Alkaliempfindlichkeitsbeurteilung möglicherweise auch schon zu einem früheren Zeitpunkt vorgenommen werden. Durch diese Maßnahme wäre es möglich, neben dem Prüfaufwand auch die Prüfzeit noch weiter herabzusetzen.

National wie auch international werden zunehmend Bestrebungen in Richtung der Entwicklung eines allgemeingültigen Prüfverfahrens für die Alkaliempfindlichkeit aller Gesteinskörnungen unternommen [61], [85], [86]. So ist für zukünftige Untersuchungen des Weiteren besonders interessant, inwiefern der unmittelbar am Korn bestimmbare Kieselsäureüberschuss auch bei anderen Gesteinen als direktes Beurteilungskriterium herangezogen werden kann. Die gefundenen Zusammenhänge im Zusammenspiel zwischen den alkalilöslichen Anteilen an Kieselsäure und Aluminium sollten, wie die Rhyolithprobe GW KR aus Steinbruch B ansatzweise zeigt, nicht nur allein für die Grauwacken Gültigkeit besitzen.

Die Kenntnis über die Schlüsselrolle des Aluminiums bei der Schädigungsreaktion selbst lässt darüber hinaus aber auch weitere zielgerichtete Untersuchungen innerhalb der Grauwackeproblematik zu. Dies betrifft einerseits die Identifizierung alkaliempfindlicher Mineralbestandteile und somit die direkte Überprüfung des Gesteins in mineralogischer Hinsicht. Definitiv kann demnach nicht ausschließlich dem mikro- oder kryptokristallinen bzw. gestressten Quarz ein Empfindlichkeitspotenzial im alkalischen Milieu zugesprochen werden. Aluminiumhaltige Mineralphasen der Grauwacken müssen ebenfalls einen Beitrag zu Auflösungsreaktionen leisten. Die parallel durchgeführten Untersuchungen von WEIDMÜLLER [32] bestätigen dies und zeigen, dass sich neben Quarz auch die mit einem entsprechend hohen Al/Si-Verhältnis vorliegenden Schichtsilicate (Biotit, Muscovit) in den Grauwacken nachweisbar auflösen. Und interessanterweise scheint ein gehäuftes Vorkommen dieser Phyllosilicate gerade in alkaliunempfindlichen Grauwackevarietäten typisch zu sein. Andererseits ist denkbar, durch die gezielte Zugabe hochaluminathaltiger Zusatzstoffe zu grauwackehaltigen Betonen eine eventuelle Schädigungsreaktion zu verhindern. Wenn das lösliche Aluminium aus der Grauwacke selbst schadensinhibitierend wirksam wird, sollte dies möglicherweise auch für einen von außen zugeführten Aluminatträger gelten.

Der bereits angesprochenen aber letztlich im Detail noch ungeklärten Frage nach dem Einfluss der Kornporosität als physikalisches Merkmal einer Grauwacke auf das Schädigungsverhalten des Gesteins im Beton gilt es ebenfalls in Zukunft weiter nachzugehen. Wie erste Untersuchungen zur Bestimmung der offenen Porosität an den Proben aus Steinbruch A und B zeigen, scheint sich der bereits bei GW3 und GW2B angekündigte Trend fortzusetzen. Demnach verfügen alkaliunempfindliche Grauwackevarietäten offensichtlich generell über einen größeren Anteil offener, wasserzugänglicher Hohlräume. Inwiefern die dadurch erhöhte Speicherkapazität des Korns dazu dienen kann, bei Proben mit hohem Kieselsäureüberschuss quellfähige Alkalisilicat-Gele aufzunehmen, zu speichern und somit eine Betonschädigung zu verhindern bzw. zu mindern, kann derzeit nicht entschieden werden. Hierfür bedarf es weiterer Untersuchungen in diese Richtung.

9 Zusammenfassung

Die Beurteilung der Alkaliempfindlichkeit präkambrischer Grauwacken aus der Lausitz ist derzeit nur durch ein aufwendiges sowie langwieriges Prüfverfahren nach Teil 3 der Alkali-Richtlinie des DAfStb (Fassung Mai 2001) möglich, bei dem indirekte Kennwerte in Form von Dehnungen und Rissbildungen an Laborbetonen gemessen werden. Ein von der klassischen AKR mit Opalsandstein und Flint abweichender sowie im Detail noch ungeklärter Reaktions- und Schädigungsmechanismus bedingt, dass eine kurzfristige Einschätzung des Betonschädigungspotenzials anhand unmittelbar am Gestein bestimmbarer, direkter Prüfkriterien bisher nicht durchgeführt werden kann. Insbesondere mit dem bei opalsandsteinhaltigen Gesteinskörnungen zuverlässigen chemischen Kriterium einer Alkaliempfindlichkeit – dem Gesamtgehalt alkalilöslicher Kieselsäure im Gestein – können bei den Grauwacken keine Korrelationen zum Betonschädigungsverhalten hergestellt werden. Grauwacken setzen zusätzlich zum SiO_2 aber auch weitere Bestandteile (vor allem Aluminium und Eisen, aber auch Magnesium und Kalium) in ein alkalisches Milieu frei. Deshalb sollte innerhalb dieser Arbeit geklärt werden, inwieweit auch diese weiteren löslichen Komponenten einen Einfluss auf das Schädigungsverhalten des Gesteins im Beton haben und folglich neben der Kieselsäure für eine Alkaliempfindlichkeitsbeurteilung anhand direkter chemischer Kriterien berücksichtigt werden müssen.

Ausgangspunkt der Untersuchungen ist dabei eine umfassende makroskopische sowie mikroskopische Begutachtung eines einerseits durch Grauwacke sehr stark (GW3) sowie andererseits nahezu ungeschädigten Betons (GW2B), hergestellt und gelagert nach Teil 3 der aktuellen Alkali-Richtlinie.

In Beantwortung der Fragen aus Pkt. 1 (Einleitung und Zielstellung) können folgende zusammenfassende Feststellungen getroffen werden:

1. Erste Hinweise für ein differentes Löseverhalten zweier unterschiedlich alkaliempfindlicher Grauwackevarietäten ergeben sich daraus, dass
 - im sehr stark geschädigten Beton der Grauwacke GW3 wesentlich mehr Gesteinskörner gespalten werden als im sehr gering geschädigten Beton der Probe GW2B,

- ebenfalls bevorzugt im GW3-Beton Anhäufungen von Reaktionsprodukten in Zementsteinporen zu finden sind, die anhand von EDX-Untersuchungen unter dem Rasterelektronenmikroskop eindeutig als Alkalisilicat-Gele identifiziert werden können,
 - auch auf den Spaltflächen der geschädigten Grauwackekörner Reaktionsprodukte existieren, die bei der GW3 ebenfalls einem reinen Alkalisilicat-Gel zuzuordnen sind,
 - bei der GW2B jedoch auf den Spaltflächen ein für ein AKR-Gel untypisch hoher Gehalt an **Aluminium** neben Kieselsäure nachgewiesen wird.
2. Löslichkeitsuntersuchungen im alkalischen Milieu unmittelbar am Korn zur Bestimmung der zeitabhängigen Kieselsäurefreigabe unter praxisnahen Bedingungen (je 10 g der Korngruppen 0,25/0,5, 1/2, 4/8 in 0,1 m KOH bei 40 °C) über sechs Monate zeigen keine signifikanten Unterschiede beider Grauwackevarietäten hinsichtlich der SiO₂-Löslichkeit. Dies bestätigt, dass allein anhand der Gesamtmenge alkalilöslicher Kieselsäure im Gestein eine Grauwacke hinsichtlich ihres Alkaliempfindlichkeitspotenzials im Beton nicht eingeschätzt werden kann.
- Erst durch die zusätzliche Bestimmung des aus den Grauwacken in die Lösung freigesetzten Aluminiums können charakteristische Unterschiede im Löslichkeitsverhalten der Proben festgestellt werden. Die alkaliunempfindliche GW2B setzt im Vergleich zur GW3 erheblich mehr Mengen an Aluminium in die alkalische Lösung frei. ²⁷Al-NMR-Untersuchungen dieser Lösungen lassen dabei Rückschlüsse auf die Bindungsverhältnisse des Aluminiums in den Eluaten zu. Dadurch kann eindeutig nachgewiesen werden, dass das aus der Grauwacke lösliche Aluminium die ebenfalls in Lösung vorliegende Kieselsäurekomponente chemisch über eine alumosilicatische Komplexbildung in einem Verhältnis von Al/Si = 1/1 bis 1/2 nicht betonschädigend bindet.
- Diese Erkenntnis bildet die entscheidende Grundlage zur Quantifizierung derjenigen löslichen SiO₂-Anteile, die **nicht** durch das Aluminium eingebunden werden. Aus der Differenz der Gesamtkieselsäure abzüglich der alumosilicatisch gebundenen Kieselsäure kann ein Kieselsäureüberschuss ermittelt werden. Die Berechnungen ergeben nunmehr, dass in der Lösungsphase der GW3 große Mengen an freier Kieselsäure vorliegen, währenddessen bei der GW2B nahezu keine bzw. nur sehr wenig überschüssige SiO₂-Anteile vorhanden sind.

3. Die Theorie, dass offensichtlich nur dieser über die aluminosilicatische Komplexbildung hinaus vorliegende Kieselsäureüberschuss bei der Bildung von quellfähigen Alkalisilicat-Gelen und somit an Betondehnungsreaktionen beteiligt ist, kann durch die direkte Gegenüberstellung beider Parameter bewiesen werden. Dabei gilt die Korrelation:

geringer Kieselsäureüberschuss	→	geringe Betondehnung,
hoher Kieselsäureüberschuss	→	hohe Betondehnung.

Demzufolge übernimmt das aus dem Gestein lösliche Aluminium über die aluminosilicatische Komplexbildung eine schadensinhibitierende Wirkung und damit die Schlüsselrolle bei der Schädigungsreaktion einer Grauwacke im Beton. Mit dem Parameter „Kieselsäureüberschuss“ kann erstmals ein direktes chemisches Alkaliempfindlichkeitskriterium für Grauwacken definiert werden.

Die unter Nebelkammerbedingungen ermittelten Zusammenhänge gelten bei gleicher Gesteinskörnung und Kalilaugenkonzentration aber auch innerhalb wesentlich kürzerer Prüfzeit (14 Tage) unter reaktionsbeschleunigenden Bedingungen bei 80 °C, was ein entscheidender Punkt für die praktische Anwendungsmöglichkeit dieses Kriteriums ist. Im Abgleich mit dem Mörtelprismenschnelltest nach NBRI/RILEM kann mit dieser Methode ein Grenzwert der Alkaliempfindlichkeit festgelegt werden. Dieser liegt bei 100 mg/l maximalem Kieselsäureüberschuss in Lösung.

Eine Alkaliempfindlichkeit präkambrischer Grauwacken liegt demnach vor, wenn sich unter den o. a. Prüfbedingungen bei 80 °C-Lagerung ein Kieselsäureüberschuss ≥ 100 mg/l innerhalb von 14 Tagen einstellt. Ein Kieselsäureüberschuss < 100 mg/l zeigt eine alkaliunempfindliche Grauwacke an.

4. Diese Gesetzmäßigkeit gilt nicht nur für die beiden untersuchten Gesteinsproben, sondern wird durch überprüfende Versuche an einer Vielzahl weiterer Gesteine aus anderen Steinbrüchen der Lausitz bestätigt. Eine Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Betonprüfung nach Alkali-Richtlinie wird dabei für die Grauwacken immer gefunden. Selbst Abstufungen im Schädigungspotenzial werden deutlich präziser vorausgesagt, als es mit Hilfe des NBRI/RILEM-Mörtelprismenschnelltests gelingt. Mit Hilfe eines Proportionalitätsfaktors kann aus dem Wert des maximalen Kieselsäureüberschusses die

zu erwartende Betondehnung nach Alkali-Richtlinie auf der sicheren Seite liegend berechnet werden.

Eine kurzfristige sowie sichere Beurteilung der Alkaliempfindlichkeit präkambrischer Grauwacken aus der Lausitz ist somit anhand des direkten chemischen Kriteriums des Kieselsäureüberschusses wissenschaftlich begründet möglich, weshalb das vorgestellte Verfahren als Alternative zu den Betonversuchen nach Teil 3 der Alkali-Richtlinie des DAfStb zur Diskussion gestellt werden kann.

Literaturverzeichnis

- [1] STANTON, T. E.: Expansion of concrete through reaction between cement and aggregate. Proceedings American Society of civil Engineers, 66, S. 1781-1811, 1940.
- [2] BONZEL, J.; DAHMS, J.: Alkalireaktion im Beton. Beton, 11, S. 495-500, 12, S. 547-554, 1973.
- [3] DAHMS, J.: Alkalireaktion im Beton. Vorbeugende Maßnahmen und neuere Versuchsergebnisse. Beton, 10, S. 588-593, 1994.
- [4] WIEKER, W.; HERR, R.; HÜBERT, C.: Alkali-Kieselsäure-Reaktion – ein Risiko für die Dauerhaftigkeit. BFT Betonwerk+Fertigteil-Technik, 11, S. 86-90, 1994.
- [5] STARK, J.; WICHT, B.: Dauerhaftigkeit von Beton. Der Baustoff als Werkstoff. Hrsg. vom F.-A.-Finger-Institut für Baustoffkunde der Bauhaus-Universität Weimar, Basel – Boston – Berlin, Birkhäuser, 2001.
- [6] FREYBURG, E., BERNINGER, A. M.: Bewertung alkalireaktiver Zuschläge außerhalb des Geltungsbereichs der Alkalirichtlinie des DAfStb: Kenntnisstand und neue Erkenntnisse. 14. Internationale Baustofftagung IBAUSIL Weimar, Tagungsbericht Band 1, S. 1-0931 – 1-0947, 2000.
- [7] LOCHER, F.W.; SPRUNG, S.: Ursache und Wirkungsweise der Alkalireaktion. Beton, 7, S. 303-306, 8, S. 349-353, 1973.
- [8] SPRUNG, S.; SYLLA, H.-M.: Ablauf der Alkali/Kieselsäure-Reaktion im Beton bei unterschiedlichen Zuschlaggesteinen. ZKG International, 6, S. 334-346, 1998.
- [9] WIEKER, W.; HÜBERT, C.; HEIDEMANN, D.; EBERT, R.: Zur Reaktion von Alkaliverbindungen mit Kieselsäure und Silicaten im Hinblick auf betonschädigende Dehnungsreaktionen. 14. Internationale Baustofftagung IBAUSIL Weimar, Tagungsbericht Band 1, S. 1-0911 – 1-0929, 2000.

-
- [10] SCHÄFER, E.; MENG, B.; SYLLA, H.-M.: Alkalihaushalt der Porenlösung – Beitrag verschiedener Zementkomponenten. 14. Internationale Baustofftagung IBAUSIL Weimar, Tagungsbericht Band 1, S. 1-0949 – 1-0957, 2000.
- [11] SCHÄFER, E.; MENG, B.: Einfluss von Zement und Zusatzstoffen auf das Alkaliangebot für eine Alkali-Kieselsäure-Reaktion. Beton, 10, S. 577-584, 2001.
- [12] SCHÄFER, E.: Alkalität der Porenlösung – Alkalibindung durch Zementbestandteile. Tagungsband zum 41. Forschungskolloquium des Deutschen Ausschusses für Stahlbeton, Hrsg. vom Verein Deutscher Zementwerke e.V., S. 121-132, 2002.
- [13] SIEBEL, E.; SYLLA, H.-M.; BOKERN, J.: Einfluss von puzzolanischen Betonzusatzstoffen auf die Vermeidung einer schädigenden Alkali-Kieselsäure-Reaktion. 14. Internationale Baustofftagung IBAUSIL Weimar, Tagungsbericht Band 1, S. 1-0959 – 1-0965, 2000.
- [14] WIERIG, H.-J.: Alkalitreiben bei Dehnungsbehinderung des Betons. Wissenschaftliche Zeitschrift der Hochschule für Architektur und Bauwesen, Weimar 40, 5/6/7, S. 195-198, 1994.
- [15] DUNCAN, M. A. G.; SWENSON, E. G.; GILLOTT, J. E.; FORAN, M. R.: Alkali-aggregate reaction in Nova Scotia – I. Summary of a five-year study. Cement and Concrete Research, 3, S. 55-69, 1973.
- [16] DUNCAN, M. A. G.; GILLOTT, J. E.; SWENSON, E. G.: Alkali-aggregate reaction in Nova Scotia – II. Field and petrographic studies. Cement and Concrete Research, 3, S. 119-128, 1973.
- [17] DUNCAN, M. A. G.; SWENSON, E. G.; GILLOTT, J. E.: Alkali-aggregate reaction in Nova Scotia – III. Laboratory studies of volume change. Cement and Concrete Research, 3, S. 233-245, 1973.

-
- [18] GILLOTT, J. E.; DUNCAN, M. A. G.; SWENSON, E. G.: Alkali-aggregate reaction in Nova Scotia – IV. Character of the reaction. *Cement and Concrete Research*, 3, S. 521-535, 1973.
- [19] BLACKWELL, B. Q.; PETTIFER, K.: Alkali-reactivity of greywacke aggregates in Maentwrog Dam (North Wales). *Magazine of Concrete Research*, 161, S. 255-264, 1992.
- [20] SIEBEL, E.; RESCHKE, T.; SYLLA, H.-M.: Alkali-Reaktion mit Zuschlägen aus dem südlichen Bereich der neuen Bundesländer – Untersuchungen an geschädigten Bauwerken. *Beton*, 5/6, S. 298-301/366-369, 1996.
- [21] HÜNGER, K.-J.; WOLLGAM, H.; FREY, R.: Composition and structure of an iron/lime alkali layer silicate formed during greywacke destruction. *Neues Jahrbuch für Mineralogie*, 12, S. 540-556, 1994.
- [22] HÜNGER, K.-J.; FREY, R.: Schädigung von Betonen durch Grauwackezuschlag-Spaltung. *Internationale Zeitschrift für Bauinstandsetzen*, 1, S. 3-14, 1996.
- [23] SIEBEL, E.; RESCHKE, T.: Alkali-Reaktion mit Zuschlägen aus dem südlichen Bereich der neuen Bundesländer – Untersuchungen an Laborbetonen. *Beton*, 12/1, S. 740-744/26-32, 1996/1997.
- [24] HÜNGER, K.-J.; WOLLGAM, H.; PILLEP, G.; FREY, R.: Zur Bestimmung der löslichen Bestandteile aus präkambrischen Grauwacken bei ihrer Verwendung als Zuschlag im Beton. *Internationale Zeitschrift für Bauinstandsetzen*, 3, S. 233-254, 1998.
- [25] SIEBEL, E.; DAHMS, J.: Beurteilung von Bauwerken hinsichtlich einer schädigenden Alkali-Kieselsäure-Reaktion. *Beton*, 9, S. 533-537, 1997.
- [26] HÜNGER, K.-J.; WOLLGAM, H.; RATHNOW, R.; FREY, R.: Zum Reaktionsverhalten präkambrischer Grauwacken im alkalischen Milieu von Betonen. *Internationale Zeitschrift für Bauinstandsetzen*, 4, S. 377-398, 1998.

-
- [27] HÜNGER, K.-J.; WOLLGAM, H.; FREY, R.: Concrete damage caused by greywacke reactions – an AAR? Proceedings of the 10th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete (Melbourne), S. 219-226, 1996.
- [28] SPRUNG, S.; SYLLA, H.-M.: Beurteilung der Alkaliempfindlichkeit und Wasseraufnahme von Betonzuschlagstoffen. ZKG International, 2, S. 63-75, 1997.
- [29] HÜNGER, K.-J.; HILL, S.; WOLLGAM, H.: Alkalibeständige Betone – mit Grauwacken aus der Lausitz. 14. Internationale Baustofftagung IBAUSIL Weimar, Tagungsbericht Band 1, S. 1-0969 – 1-0978, 2000.
- [30] HÜNGER, K.-J.; HILL, S.; WOLLGAM, H.: Grauwacken aus der Lausitz und ihre Veränderungen im alkalischen Milieu von Beton. Forum der Forschung, 11, S. 96-100, 2000.
- [31] HÜNGER, K.-J.; HILL, S.; WEIDMÜLLER, H.; SCHREITER, P.: Zur Identifizierung alkaliempfindlicher Mineralbestandteile von Lausitzer Grauwacken mittels chemisch-mineralogischer Untersuchungsmethoden. Forum der Forschung, 14, S. 129-135, 2002.
- [32] WEIDMÜLLER, H.: Löse- und Stabilitätsuntersuchungen von Mineralbestandteilen präkambrischer Grauwacken im alkalischen Milieu. Dissertation, Universität Leipzig, 147 S., 2003.
- [33] IDORN, G. M.: Concrete progress – from antiquity to third millenium. Thomas Telford Publishing, London, 1997.
- [34] SHAYAN, A.; QUICK, G. W.; LANCUCKI C. J.; WAY, S. J.: Investigation of some greywacke aggregates for alkali-aggregate reactivity. Proceedings of the 9th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, S. 958-978, London, 1992.
- [35] DIGEST 330, Part 1: Alkali-silica reaction in concrete – background to the guidance notes. BRE Centre for Concrete Construction, 1999.

-
- [36] DOLAR-MANTUANI, L. M.: Undulatory extinction in quartz used for identifying potentially alkali-reactive rocks. Proceedings of the 5th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, S252/36, S. 7-10, Cape Town, 1981.
- [37] ANDERSEN, K. T.; THAULOW, N.: The application of undulatory extinction angles (UEA) as an indicator of alkali-silica reactivity of concrete aggregates. Proceedings of the 8th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, S. 489-494, Kyoto, 1989.
- [38] BARISONE, G.; RESTIVO, G.: Alkali-silica potential reactivity of undulatory extinction quartz in the Western Alpine Arch. Proceedings of the 9th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, S. 40-45, London, 1992.
- [39] SMITH, A. S.; DUNHAM, A. C.; WEST, G.: Undulatory extinction of quartz in British Hard Rocks. Proceedings of the 9th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, S. 1001-1008, London, 1992.
- [40] GRATTAN-BELLEW, P. E.: Is high undulatory extinction in quartz indicative of alkali-expansivity of granitic aggregates? Proceedings of the 7th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, S. 434-439, Ottawa, 1986.
- [41] GRATTAN-BELLEW, P. E.: Microcrystalline quartz, undulatory extinction and the alkali-silica reaction. Proceedings of the 9th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, S. 383-394, London, 1992.
- [42] GRATTAN-BELLEW, P. E.: Study on expansivity of a suite of quartzwackes, argillites and quartz arenites. Proceedings of the 4th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, Indiana, 1978.
- [43] OBERHOLSTER, R. E.; BRANDT, M. P.; WESTON, A. C.: The evaluation of greywacke, hornfeld and granitic aggregate for potential reactivity. Proceedings of the 4th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, Indiana, 1978.

-
- [44] FREYBURG, E.: Petrographische Aspekte der Alkali-Kieselsäure-Reaktion. 13. Internationale Baustofftagung IBAUSIL Weimar, Tagungsbericht Band 1, S. 753-764, 1997.
- [45] DAfStb-Richtlinie „Vorbeugende Maßnahmen gegen schädigende Alkalireaktion im Beton (Alkali-Richtlinie)“. Ausgabe Mai 2001, Hrsg.: Deutscher Ausschuss für Stahlbeton – DAfStb, 2001.
- [46] SWAMY, R. N.: The Alkali-Silica Reaction in Concrete. Blackie and Son Ltd, Glasgow, 1992.
- [47] HOBBS, D. W.: Alkali-silica reaction in concrete. Thomas Telford Publishing, London, 1988.
- [48] OBERHOLSTER, R. E.; DAVIES, G.: An accelerated method for testing the potential alkali reactivity of siliceous aggregates. Cement and Concrete Research, 16, S. 181-189, 1986.
- [49] NIXON, P.; SIMS, I.: Testing aggregates for alkali-reactivity. Report of RILEM TC-106. Materials and Structures, 7, S. 323-334, 1996.
- [50] CHATTERJI, S.: An accelerated method for the detection of alkali-aggregate reactivities of aggregates. Cement and Concrete Research, 8, S. 647-650, 1978.
- [51] NISHIBAYASHI, S.; YAMURA, K.; MATSUSHITA, H.: A rapid method of determining the alkali-aggregate reaction in concrete by autoclave. Proceedings of the 7th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, S. 299-303, Ottawa, 1986.
- [52] TAMURA, H.: A test method on rapid identification of alkali reactivity aggregate (GBRC rapid method). Proceedings of the 7th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, S. 304-308, Ottawa, 1986.

-
- [53] TANG, M. S.; HAN, S. F.; ZHEN, S. H.: A rapid method for identification of alkali reactivity of aggregate. *Cement and Concrete Research*, 13, S. 417-422, 1983.
- [54] GRATTAN-BELLEW, P. E.: A critical review of accelerated AAR tests. *Proceedings of the 10th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete*, S. 27-38, Melbourne, 1996.
- [55] ASTM C 227-87: Standard test method for potential reactivity of cement-aggregate combinations (Mortar Bar Method). *Annual Book of ASTM Standards*, 4.02 Concrete and Aggregates, 1988.
- [56] WEST, G.: *Alkali-aggregate reaction in concrete roads and bridges*. Thomas Telford Publishing, London, 1996.
- [57] HOOTON, R. D.; ROGERS, C. A.: Evaluation of test methods for detecting alkali reactive aggregates. *Proceedings of the 8th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete*, S. 439-444, Kyoto, 1989.
- [58] HOOTON, R. D.: Interlaboratory study of the NBRI rapid test method and CSA standardization status. Report EM-92, Canadian developments in testing concrete aggregates for alkali-aggregate reactivity, Ministry of Transportation, S. 225-240, Ontario, 1990.
- [59] FRANKE, L.; BOSOLD, D.; EICKEMEIER, K.: Beurteilung der Alkalireaktivität von Zuschlägen – Anwendung und Grenzen der südafrikanischen NBRI-Testmethode. *Beton*, 8, S. 470-475, 1998.
- [60] FRANKE, L.: Schnelltest auf Alkalireaktion für deutsche Beton-Zuschläge. *Kurzberichte aus der Bauforschung*, 1, S. 37-45, 2003.
- [61] Bericht zur 14. Sitzung des Unterausschusses „Alkalireaktion im Beton“ am 18. September 2002 in Berlin (Deutsches Institut für Bautechnik). Deutscher Ausschuss für Stahlbeton (DAfStb), 2002.

-
- [62] HEMPEL, G.; SCHULZ, M.: IFB-Komplexprüfverfahren für potenzielle Empfindlichkeit gegenüber Alkalireaktion. BFT Betonwerk + Fertigteil-Technik, 12, S. 44-51, 2000.
- [63] GRATTAN-BELLEW, P. E.: Test methods and criteria for evaluating the potential reactivity of aggregates. Proceedings of the 8th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, S. 279-294, Kyoto, 1989.
- [64] ASTM C 289-87: Standard test method for potential reactivity of aggregates (chemical method). American Society for Testing and Materials, 1987.
- [65] JONES, F. E.; TARLETON, R. D.: Reactions between aggregates and cement. Part V, Alkali-aggregate interaction: Effect on bending strength of mortars and the development of gelatinous reaction products and cracking. Part VI, Alkali-aggregate interaction: Experience with some forms of rapid and accelerated tests for alkali-aggregate reactivity: Recommended test procedures. National Building Studies Research Paper No. 25, DSIR/BRS, HMSO, London, 1958.
- [66] STARK, D.: Osmotic cell test to identify potential for alkali-aggregate reactivity. Proceedings of the 6th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, S. 351-358, Copenhagen, 1983.
- [67] KNUDSEN, T.: A continuous, quick method of characterization of the alkali-silica reactivity of aggregates. Proceedings of the 7th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, S. 289-293, Ottawa, 1986.
- [68] GRATTAN-BELLEW, P. E.: Evaluation of test methods for alkali-aggregate reactivity. Proceedings of the 6th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, 303-314, Copenhagen, 1983.
- [69] RATHNER, U.: Übersichtskartierung der geologischen Verhältnisse im Tagebau Halbach am Butterberg bei Bernbruch. Diplomarbeit, TU Bergakademie Freiberg, 83 S., 1998.

-
- [70] ROSENBERG, T.: Untersuchungen zum Reaktionsverhalten präkambrischer Grauwacken mit unterschiedlicher Alkaliempfindlichkeit. Diplomarbeit, BTU Cottbus, 69 S., 1998.
- [71] HENNING, O.; OELSCHLÄGER, A.: Bindebaustofftaschenbuch – Band 1: Eigenschaften, Prüfverfahren, Untersuchungsmethoden. VEB Verlag für Bauwesen, Berlin, 1984.
- [72] DIN EN 196-2. Prüfverfahren für Zement. Teil 2: Chemische Analyse von Zement. DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Mai 1995.
- [73] DIN EN 1097-6. Prüfverfahren für mechanische und physikalische Eigenschaften von Gesteinskörnungen. Teil 6: Bestimmung der Rohdichte und der Wasseraufnahme. DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Januar 2001.
- [74] DIN EN 1936. Prüfverfahren für Naturstein – Bestimmung der Reindichte, der Rohdichte, der offenen Porosität und der Gesamtporosität. DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Juli 1999.
- [75] THAULOW, N.; JACOBSEN, U. H.; CLARK, B.: Composition of alkali silica gel and ettringite in concrete railroad ties: SEM-EDX and X-Ray diffraction analyses. *Cement and Concrete Research*, 2, S. 309-318, 1996.
- [76] LABRID, J.: Modelling of high pH sandstone dissolution. *The Journal of Canadian Petroleum Technology*, 6, S. 67-74, 1991.
- [77] BAUER, A.; BERGER, G.: Kaolinite and smectite dissolution rate in high molar KOH solutions at 35 °C and 80 °C. *Applied Geochemistry*, 7, S. 905-916, 1998.
- [78] WEIDMÜLLER, H.: Zum System Korundofenfilterstaub und Wasserglas. Diplomarbeit, Universität Leipzig, 60 S., 2000.

-
- [79] LABRID, J.; DUQUERROIX, J. P.: Thermodynamic and kinetic aspects of the dissolution of quartz-kaolinite mixtures by alkalis. *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, 1, S. 41-58, 1991.
- [80] COLE, W. F.; LANCUCKI, C. J.; SANDY, M. J.: Products formed in an aged concrete. *Cement and Concrete Research*, 3, S. 443-454, 1981.
- [81] COLE, W. F.; LANCUCKI, C. J.: Products formed in an aged concrete – The occurrence of okenite. *Cement and Concrete Research*, 5, S. 611-618, 1983.
- [82] MARFIL, S. A.; MAIZA, P. J.: Zeolite crystallization in portland-cement concrete due to alkali-aggregate reaction. *Cement and Concrete Research*, 6, S. 1283-1288, 1993.
- [83] NAUMER, H.; HELLER, W.: *Untersuchungsmethoden in der Chemie – Einführung in die moderne Analytik*. Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, 3. Auflage, 1997.
- [84] DIN EN 196-1 05/95. Prüfverfahren für Zement. Teil 1: Bestimmung der Festigkeit. DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Mai 1995.
- [85] BOSOLD, D.: Alkalireaktion im Beton – 10. Internationale Konferenz in Australien. *Beton*, 2, S. 96-98, 1997.
- [86] BOSOLD, D.; EICKEMEIER, K.: Internationale Konferenz in Quebec: Alkali-Zuschlag-Reaktion im Beton. *Beton*, 9, S. 528-530, 2000.
- [87] DIN 4226-1 07/01. Gesteinskörnungen für Beton und Mörtel. Teil 1: Normale und schwere Gesteinskörnungen. DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Juli 2001.

Anhang

Tab. A - 1: Zeitabhängige Dehnungswerte der Betonbalken nach Alkali-Richtlinie (Teil 3) in [mm/m]

	Steinbruch		Steinbruch					Steinbruch				
	Halbach		A					B				
Lagerungsdauer [Tage]	GW 3	GW 2B	GW 4	GW 3a	GW WS	GW SW	GW SN	GW 97-6	GW KR	GW 97-4	GW 97-5	GW 97-2
1	0,13	0,11	0,20	0,22	0,24	0,20	0,26	0,26	0,27	0,26	0,26	0,24
7	0,19	0,18	0,22	0,26	0,28	0,26	0,32	0,30	0,30	0,26	0,27	0,28
14	0,21	0,19	0,24	0,26	0,31	0,26	0,32	0,30	0,31	0,30	0,30	0,26
28	0,21	0,18	0,25	0,30	0,32	0,28	0,33	0,36	0,36	0,30	0,32	0,30
42	0,25	0,18	0,31	0,38	0,34	0,28	0,34	0,37	0,36	0,30	0,32	0,30
56	0,29	0,20	0,48	0,46	0,42	0,30	0,34	0,39	0,36	0,32	0,32	0,30
70	0,37	0,21	0,72	0,54	0,5	0,33	0,35	0,38	0,38	0,30	0,33	0,32
84	0,51	0,18	0,97	0,75	0,605	0,36	0,37	0,36	0,36	0,38	0,34	0,30
98	0,75	0,18	1,30	0,98	0,83	0,4	0,38	0,40	0,38	0,36	0,35	0,32
112	1,10	0,18	1,60	1,28	1,04	0,44	0,40	0,41	0,40	0,34	0,34	0,32
126	1,46	0,22	1,88	1,54	1,24	0,60	0,40	0,39	0,38	0,32	0,34	0,32
140	1,82	0,22	2,20	1,74	1,41	0,81	0,42	0,42	0,40	0,33	0,34	0,34
154	2,24	0,24	2,32	1,96	1,53	0,97	0,44	0,42	0,41	0,35	0,35	0,34
168	2,41	0,24	2,46	2,13	1,62	1,13	0,47	0,42	0,42	0,39	0,35	0,32
182	2,59	0,24	2,54	2,22	1,72	1,22	0,49	0,41	0,42	0,37	0,36	0,32
196	2,72	0,24	2,58	2,26	1,72	1,26	0,52	0,39	0,37	0,36	0,34	0,32
210	2,88	0,26	2,58	2,24	1,70	1,26	0,51	0,42	0,38	0,39	0,34	0,32
224	2,96	0,26	2,57	2,29	1,74	1,26	0,55	0,41	0,38	0,37	0,35	0,34
238	3,13	0,27	2,58	2,31	1,75	1,29	0,55	0,42	0,42	0,36	0,35	0,33
252	3,30	0,27	2,59	2,32	1,75	1,29	0,56	0,42	0,41	0,36	0,34	0,34
266	3,05	0,27	2,58	2,33	1,74	1,30	0,56	0,42	0,39	0,36	0,34	0,33
280	3,05	0,27	2,58	2,33	1,75	1,29	0,56	0,42	0,40	0,36	0,34	0,33

Tab. A - 2: Zeitabhängige Dehnungswerte der Mörtelprismen nach NBRI/RILEM in [mm/m]

	Steinbruch Halbach		Steinbruch A					Steinbruch B				
	GW 3	GW 2B	GW 4	GW 3a	GW WS	GW SW	GW SN	GW 97-6	GW KR	GW 97-4	GW 97-5	GW 97-2
Lagerungsdauer [Tage]												
1	0,05	0,05	-0,04	-0,02	-0,03	-0,01	0,03	-0,03	-0,01	-0,10	-0,07	-0,07
2	0,12	0,11	0,12	0,09	0,16	0,13	0,13	-0,05	-0,05	-0,13	-0,03	0,04
3	0,14	0,11	0,38	0,23	0,24	0,27	0,10	0,13	0,16	0,12	0,09	0,04
4	0,36	0,12	0,69	0,49	0,56	0,24	0,20	0,36	0,36	0,26	0,13	0,23
5	0,65	0,17	0,92	0,83	0,95	0,44	0,30	0,61	0,47	0,44	0,26	0,43
6	0,89	0,27	1,15	1,03	1,15	0,63	0,35	0,85	0,52	0,67	0,32	0,55
7	1,13	0,32	1,31	1,24	1,35	0,78	0,33	1,10	0,71	0,92	0,31	0,78
8	1,25	0,33	1,53	1,58	1,61	0,96	0,42	1,39	0,96	1,16	0,35	1,03
9	1,48	0,37	1,79	1,99	1,95	1,10	0,63	1,51	1,15	1,43	0,49	1,35
10	1,71	0,40	1,90	2,21	2,23	1,30	0,81	1,78	1,49	1,55	0,60	1,59
11	1,90	0,46	2,21	2,32	2,46	1,46	0,90	2,05	1,65	1,79	0,76	1,67
12	2,03	0,48	2,54	2,52	2,66	1,61	1,13	2,26	1,76	2,00	0,95	1,93
13	2,28	0,72	2,65	2,73	2,79	1,77	1,17	2,50	1,96	2,22	1,07	2,01
14	2,54	0,85	2,82	2,85	2,99	1,89	1,32	2,59	2,05	2,38	1,10	2,16

Tab. A - 3: Zeitabhängige Werte der löslichen SiO_2 - und Al_2O_3 -Anteile sowie der SiO_2 -Überschüsse von GW3 und GW2B nach 40 °C-Lagerung in 0,1 m KOH-Lösung in [mg/l]

Lagerungsdauer [Monate]	GW3			GW2B		
	SiO_2	Al_2O_3	$\text{SiO}_{2\text{üb}}$	SiO_2	Al_2O_3	$\text{SiO}_{2\text{üb}}$
1	68,2	17,0	44,4	163,2	95,8	29,1
2	116,7	19,9	88,9	196,6	126,8	19,0
3	141,4	30,0	99,4	241,0	177,7	≈ 0,0
6	270,2	13,4	251,5	234,6	122,3	63,4

Tab. A - 4: Zeitabhängige Werte der löslichen SiO_2 - und Al_2O_3 -Anteile sowie der SiO_2 -Überschüsse der Grauwacken nach 80 °C-Lagerung in 0,1 m KOH-Lösung in [mg/l]

Grauwacke- varietät	chemischer Kennwert	Lagerungsdauer [Tage]							
		1	3	5	7	9	11	13	15
GW3	SiO_2	55,4	133,3	199,4	185,9	210,6	293,9	328,9	284,1
	Al_2O_3	14,8	20,8	23,7	32,5	33,5	31,0	31,4	28,3
	$\text{SiO}_{2\text{üb}}$	34,7	104,3	166,2	140,4	163,8	250,5	285,0	244,5
GW2B	SiO_2	115,9	170,0	175,4	230,9	261,9	257,8	253,1	258,4
	Al_2O_3	71,1	106,3	136,1	146,8	166,7	140,7	176,6	180,5
	$\text{SiO}_{2\text{üb}}$	16,3	21,2	≈ 0,0	25,3	28,5	60,8	5,8	5,7
GW 4	SiO_2	75,8	144,8	202,5	244,6	242,1	413,9	463,8	435
	Al_2O_3	19,1	24,1	24,9	28,7	28,3	24,9	23,7	27,9
	$\text{SiO}_{2\text{üb}}$	49,0	111,0	167,7	204,5	202,5	379,1	430,6	395,9
GW 3a	SiO_2	91,6	155,6	220,8	275,4	309,6	343,8	387,1	422,8
	Al_2O_3	17,2	24,8	24,9	26,4	30,0	28,1	27,0	28,1
	$\text{SiO}_{2\text{üb}}$	67,5	120,8	186,0	238,4	267,6	304,4	349,4	383,4
GW WS	SiO_2	67,9	138,5	151,9	241,0	255,0	338,6	367,2	285,1
	Al_2O_3	22,2	31,7	28,7	28,7	32,9	35,6	32,9	32,1
	$\text{SiO}_{2\text{üb}}$	36,8	94,1	111,7	200,8	209,0	288,8	321,2	240,2
GW SW	SiO_2	75,9	133,5	169,0	202,0	223,2	246,9	251,2	265,1
	Al_2O_3	27,5	37,5	49,0	50,9	51,7	54,0	58,5	55,5
	$\text{SiO}_{2\text{üb}}$	37,3	81,0	100,5	130,8	150,9	171,3	169,3	187,4
GW SN	SiO_2	74,9	146,8	156,2	179,1	196,2	308,2	329,8	261,2
	Al_2O_3	57,7	98,3	119,3	134,2	131,2	186,4	160,2	162,9
	$\text{SiO}_{2\text{üb}}$	≈ 0,0	9,18	≈ 0,0	≈ 0,0	12,6	47,3	105,5	33,2
GW 97-6	SiO_2	85,2	147,0	180,8	214,9	221,2	213,2	221,4	259,4
	Al_2O_3	26,0	42,8	58,1	63,5	64,6	69,6	61,9	68,4
	$\text{SiO}_{2\text{üb}}$	48,8	87,0	99,4	126,0	130,8	115,8	134,7	163,6
GW KR	SiO_2	103,4	187,8	180,5	236,5	241,8	257,5	210,2	252,0
	Al_2O_3	26,8	66,5	77,2	94,1	96,7	99,0	105,5	114,3
	$\text{SiO}_{2\text{üb}}$	65,9	94,6	72,4	104,8	106,3	118,9	62,5	92,0

Fortsetzung auf nächster Seite...

...Fortsetzung von vorheriger Seite

		Lagerungsdauer [Tage]							
Grauwacke-varietät	chemischer Kennwert	1	3	5	7	9	11	13	15
GW 97-4	SiO ₂	83,4	126,6	157,9	199,6	216,0	251,4	181,1	270,8
	Al ₂ O ₃	35,2	52,4	79,9	78,8	88,3	98,8	100,6	106,4
	SiO ₂ üb	34,1	53,2	46,0	89,4	92,4	113,0	40,3	121,8
GW 97-2	SiO ₂	117,4	192,4	210,0	164,2	310,2	342,2	216,9	353,9
	Al ₂ O ₃	66,5	107,2	149,1	159,1	188,1	215,9	206,2	227,3
	SiO ₂ üb	24,2	42,3	1,24	≈ 0,0	46,9	40,0	≈ 0,0	35,7
GW 97-5	SiO ₂	72,6	122,6	156,1	183,5	201,1	169,9	189,0	228,5
	Al ₂ O ₃	35,9	61,9	81,4	96,4	112,8	110,9	119,3	139,2
	SiO ₂ üb	22,3	35,9	42,1	48,6	43,2	14,6	22,0	33,7

Tab. A - 5: Flächenwerte der angepassten Lorentzlinien der ²⁷Al-NMR-Spektren für die 0,1 m KOH-Lösungen von GW3 und GW2B nach 40 °C-Lagerung (aus [32])

Grauwacke	Lagerungsmonat	Al(OH) ₄ ⁻	Al(OH) ₃ (OSi) ⁻ → Al/Si = 1/1	Al(OH) ₂ (OSi) ₂ ⁻ → Al/Si = 1/2
GW3	1	38	905	451
	2	29	864	585
	3	163	3025	1981
GW2B	1	75	924	590
	2	180	2493	1308
	3	252	2207	987